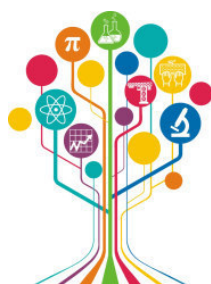


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



# ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

**Том 1. Физика**

Сборник научных трудов

XVIII Международной конференции студентов, аспирантов  
и молодых ученых

**27–30 апреля 2021 г.**

# PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

**Volume 1. Physics**

Abstracts

XVIII International Conference of students, graduate students  
and young scientists

**April 27–30, 2021**



Национальный  
исследовательский  
**Томский  
государственный  
университет**



Томск 2021

УДК 501:004(063)  
ББК 72:32.81л0  
П27

**Перспективы развития фундаментальных наук** : сборник трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 27–30 апреля 2021 г.). В 7 томах. Том 1. Физика / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – 402 с.

ISBN 978-5-4387-1011-0 (т. 1)

ISBN 978-5-4387-1010-3

Сборник содержит труды участников XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», представленные на секции «Физика».

Предназначен для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей, специализирующихся в области физики конденсированного состояния, физики поверхности, физики ускорителей, водородной энергетики, геофизики, а также моделирования физических процессов.

**УДК 501:004(063)**  
**ББК 72:32.81л0**

*Редакционная коллегия*

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент;  
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;  
С.А. Поробова.

ISBN 978-5-4387-1011-0 (т. 1)  
ISBN 978-5-4387-1010-3

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2021





**Группа Компаний ЭФКО** – одна из крупнейших компаний пищевой промышленности России, вертикально-интегрированный производитель жиров специального назначения, используемых в кондитерской, хлебопекарной и других отраслях пищевой промышленности, и крупнейший переработчик отечественных маслосемян. «ЭФКО» – ведущий экспортер подсолнечного масла; продукция компании поставляется в 50 стран мира. «ЭФКО» – производитель продуктов питания – майонезов, растительных масел, кетчупов и соусов, йогуртов и молока в России, под такими широко известными брендами, как «Слобода», Altero и Violio.

Главная опора в развитии компании – это инновации. Нам интересны следующие технологические направления:

- Биотехнологии масел и жиров
- Переработка масличных
- Растительное мясо
- Сахарозаменители (редкие сахара, сладкие белки)
- Ферментация шрота
- Эффективное молочное животноводство



Инновации – философия бизнеса ГК «ЭФКО»

**Основная инновационная активность развивается в следующих ключевых компаниях Группы:**



Ключевой центр исследований и разработок (R&D) ГК «ЭФКО»; он оснащен высокотехнологичным оборудованием, позволяющим проводить полный цикл исследований: от лабораторных до промышленных. На территории создана инфраструктура для обучения, комфортного проживания и досуга (научно-образовательный центр, рестораны, горнолыжный комплекс, детский сад и школа для детей сотрудников)



Центр поиска новых идей и точка входа для стартапов и внешних партнеров в контур открытых инноваций ГК «ЭФКО»



Венчурный фонд, осуществляющий инвестиции в высокотехнологические стартапы пищевой отрасли по всему миру. «Топливо для роста» – это именно то, что мы даем компаниям: инвестиции, опыт и сеть контактов

Самая главная причина побед ГК «ЭФКО» – это люди, работающие в компании. Реализация любого, даже самого перспективного проекта, была бы невозможна без увлеченных специалистов, поэтому их поиск – наша первоочередная задача. Мы активно ищем увлеченных специалистов для реализации масштабных проектов, способных изменить пищевую индустрию! Сделаем еду вкуснее, полезнее и доступнее вместе!



[www.efko.ru](http://www.efko.ru)



[efko\\_innovations](https://www.instagram.com/efko_innovations)



[fuel4growth](https://www.facebook.com/fuel4growth)



## Какие возможности и перспективы роста ГК «ЭФКО» предлагает молодым специалистам?

1. Производственная и научная практика в разных подразделениях компании, включая инновационный центр «Бирюч»
2. Трудоустройство и для профессионалов, и для начинающих специалистов
3. Включение в группу специалистов, работающих над перспективными инновационными проектами с международной кооперацией



## Что мы предлагаем молодым талантам:

1. Программа гарантированного карьерного роста для сотрудников, которые готовы учиться, развиваться и расширять свой кругозор
2. Стартовая заработная плата от 60 тыс. руб. с перспективой роста
3. Бесплатное жилье в корпоративном многоквартирном доме (для сотрудников ИЦ «Бирюч»)
4. Бесплатное лечение в собственном лечебно-диагностическом центре

## Кого мы ищем?

Мы ищем людей, кто по своим личностным характеристикам готов воспринимать жизнь как увлекательное приключение, и кто готов вместе с нами менять пищевую индустрию.

Мы активно ищем специалистов, которые могут разрабатывать и создавать новые продукты (биотехнологов, генных инженеров, биохимиков, микробиологов, биоинформатиков), а также тех, кто будет помогать выстраивать новые направления бизнеса (аналитиков, менеджеров проектов, инженеров, дизайнеров, бизнес-администраторов и многих других)



Если Вы хотите присоединиться к нашей дружной команде, то пишите нам на [startup@efko.ru](mailto:startup@efko.ru) с темой «работа мечты»



[www.efko.ru](http://www.efko.ru)



[efko\\_innovations](https://www.instagram.com/efko_innovations)



[fuel4growth](https://www.facebook.com/fuel4growth)

Торговая марка «Органика» – это современные технологии, надежность и качество, проверенное временем.

АО «Органика» является производителем лекарственных средств с 1962 года. Сегодня – это современный комплекс полного производственного цикла от субстанций до готовых лекарственных препаратов 20 фармакотерапевтических групп, половина из которых входит в Перечень жизненно-необходимых и важнейших лекарственных средств Министерства здравоохранения РФ.

АО «Органика» производит следующие лекарственные средства:

- стерильные лекарственные препараты:
  - препараты, содержащие сильнодействующие вещества: растворы для инъекций;
  - препараты, не требующие специального выделения в отдельное производство: растворы для инъекций;
- нестерильные лекарственные препараты:
  - препараты, содержащие сильнодействующие вещества: таблетки непокрытые, таблетки покрытые оболочкой;
  - препараты, не требующие специального выделения в отдельное производство: капсулы, таблетки непокрытые, таблетки покрытые оболочкой;
- фармацевтические субстанции:
  - фармацевтические субстанции, получаемые методами химического синтеза;
  - фармацевтические субстанции, получаемые методами выделения из химического сырья.

Также, на стадии разработки находятся инновационные препараты в нескольких лекарственных формах.

АО «Органика» является активным участником системы импортозамещения, обеспечивая доступность фармацевтической помощи для граждан страны. За 10 лет работы производственный портфель предприятия пополнился 17 наименованиями лекарственных препаратов, у 2 наименований был расширен диапазон дозировок. За период 2017-2020 гг. было проведено 9 рандомизированных клинических исследований, показавших клиническую биоэквивалентность производимых заводом препаратов с референтными.

На предприятии идет непрерывное обновление производственных мощностей и введение в работу новых современных технологических линий. Ориентируясь на потребителя, АО «Органика» определяет основную цель своей деятельности в области качества: выпуск конкурентоспособной продукции, удовлетворяющей требованиям и ожиданиям наших потребителей, динамичное развитие предприятия.

Для реализации этих целей и задач нам необходимы новые кадры, новые мысли, новые люди.

## **СОДЕРЖАНИЕ**

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИОННОГО РЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДОСТАЛЕЙ – КАРБИД ВОЛЬФРАМА – ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВАЯ СТАЛЬ <b>Е.В. Абдульменова, И.Н. Севостьянова, Т.Ю. Саблина</b>	13
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЕЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ <b>Е.В. Абдульменова, М.В. Румянцев</b>	16
ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ НА ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПОРОШКА НИКЕЛИДА ТИТАНА <b>Е.В. Абдульменова</b>	19
SIMULATION OF PREVENTIVE AND PROTECTIVE MEASURES AGAINST INSIDER THREAT <b>P.A. Amoah, M.N.S. Ansah, E.A. Shcheglova</b>	22
SILICON CARBIDE COATINGS ON ZIRCONIUM ALLOY FOR LIGHT WATER REACTOR FUEL CLADDING STUDIES <b>B.K. Afornu, O.A. Ismail, M.G. Krinitcyn</b>	25
COMPARISON OF THE OXIDATION FEATURES OF E110 ALLOY AND SINTERED SILICON CARBIDE ON E110 ALLOY AT 1200 °C IN AIR FOR FUEL CLADDING STUDIES <b>B.K. Afornu, E.B. Kashkarov, M.S. Syrtanov</b>	28
PRELIMINARY STUDY OF APPLYING SPECTRAL SHIFT CONTROL METHOD FOR VVER-1000 FUEL ASSEMBLY BENCHMARK <b>T. Elzayat, Y.B. Chertkov, O. Ashraf</b>	31
NON-DESTRUCTIVE EVALUATION OF SINTERED SILICON CARBIDE ON ZIRCONIUM ALLOY USING IMMERSION ULTRASOUND TECHNIQUE <b>M.G. Elhaddad, B.K. Afornu, H.G. Peh</b>	34
ASSESSING SECURITY SYSTEM EFFECTIVENESS USING RISK CALCULATION APPROACH FOR A TYPICAL RADIOLOGICAL FACILITY <b>M.N.S. Ansah, P.A. Amoah, E.B. Agyekum</b>	37
SUPERMC NEUTRON SIMULATION – BURNUP OF DIFFERENT COMPOSITION AND DISTRIBUTION OF BURNABLE POISONS IN VVER-1000 REACTOR <b>Y.B. Xu, S.V. Bedenko</b>	40
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ <b>И.О. Акимченко, Г.Е. Дубиненко, В.И. Ли</b>	43
ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАННОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЭП-823 ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ <b>К.В. Алмаева</b>	46
ОСОБЕННОСТИ ИЗНОСА ИНСТРУМЕНТА, ИЗГОТОВЛЕННОГО ИЗ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЖС6У, ПРИ ОБРАБОТКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА <b>А.И. Амиров, А.А. Елисеев</b>	49
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЖИМА ОБРАТНО-ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ТРОЙНОГО СПЛАВА TiNiMo <b>С.Г. Аникеев, Н.В. Артюхова, О. Мамазакиров</b>	52
МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ: ВЫБОР ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННОГО ФУНКЦИОНАЛА <b>Е.В. Аникина</b>	55
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ Ti-Ni-Mo <b>Н.В. Артюхова, С.Г. Аникеев, О. Мамазакиров</b>	58
МОРФОЛОГИЯ И ТОПОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ Ti-Ni-Ta И Ti-Ni-Ta-Si СПЛАВОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА TiNi-ПОДЛОЖКАХ <b>А.А. Атовуллаева, Ф.А. Дьяченко</b>	61

АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ЯКУТСКО-ВИЛЮЙСКОЙ КРУПНОЙ ИЗВЕРЖЕННОЙ ПРОВИНЦИИ ВДОЛЬ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ «КИМБЕРЛИТ-1981» <b>А.Ж. Ахметов</b>	64
ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ МЕТАМАТЕРИАЛА НА ЕГО МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ <b>Л.Р. Ахметшин</b>	67
THE ABSORPTION SPECTRUM OF CH <sub>3</sub> D IN THE 1.58 μM TRANSPARANCY WINDOW OF METHANE <b>A.S. Belova</b>	70
МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ДВУМЕРНОЙ ПЛЁНКИ <b>В.П. Винарский</b>	73
МОДЕФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Ti-Nb-Zr-ТА ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ <b>А.П. Волкова, Д. Храпов, И.Ю. Грубова</b>	76
МОНОХРОМАТИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ СМИТА-ПАРСЕЛЛА В ПРЕДВОЛНОВОЙ ЗОНЕ <b>М.И. Волков</b>	79
РАЗРАБОТКА СИСТЕМ ХОЛОДНОЙ ЭКСТРУЗИИ ВЯЗКИХ СРЕД В АДДИТИВНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ <b>Н.В. Востров, Д.В. Аверкин, Д.В. Вишневецкий</b>	82
ВЛИЯНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ GDX <sub>2</sub> SI <sub>2</sub> , ГДЕ X – БЛАГОРОДНЫЙ МЕТАЛЛ <b>А.Ю. Вязовская</b>	85
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕЛКИХ И КРУПНЫХ SBC-TiNi ГРАНУЛ <b>А.С. Гарин, Е.С. Марченко, Г.А. Байгонакова</b>	88
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> D <b>П.А. Глушков</b>	91
АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК <b>А.С. Гренадёр</b>	94
АНАЛИЗ И ОБРАБОТКА АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ <b>А.А. Гришанков, Пань Мэнхуа, Цзи Синьюй</b>	97
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МАТЕРИАЛА ИЗДЕЛИЯ ИЗ СПЛАВА ЖС6У, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ ПРОВОЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ <b>Д.А. Гурьянов, К.С. Осипович, А.В. Воронцов</b>	100
ELECTRON BEAM POSITION MONITOR BASED ON OPTICAL DIFFRACTION RADIATION <b>T.M. Gusvitskii</b>	103
ФРИКЦИОННАЯ ПЕРЕМЕШИВАЮЩАЯ ОБРАБОТКА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА АМГ6БМ С ВВЕДЕНИЕМ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И МЕДНЫХ СПЛАВОВ <b>А.Р. Добровольский, А.В. Гусарова, А.В. Чумаевский</b>	106
ВЕРИФИКАЦИЯ ЧИСЛЕННОГО КОДА ДЛЯ РАСЧЁТА ХАРАКТЕРИСТИК ДИФРАКЦИОННОГО И ПЕРЕХОДНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ <b>А.А. Дышеков</b>	109
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ TiNi СПЛАВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФОРМЫ НАКОНЕЧНИКА ИНДЕНТОРА <b>Ф.А. Дьяченко, А.А. Атовуллаева</b>	112
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С НИЗКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ИЗБЫТКА ОКИСЛИТЕЛЯ <b>М.О. Енков, М.П. Орлова</b>	115



СВАРКА ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ТИТАНОВЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ <b>С.А. Ермакова, А.А. Елисеев</b>	118
ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ НА ЕЕ ТОПОЛОГИЮ И ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ <b>В.В. Ерунцов, К.А. Просолов, М.А. Химич</b>	121
ВЛИЯНИЕ АРМИРОВАНИЯ ВОЛОКНАМИ SiC ЛАМИНАТОВ НА ОСНОВЕ $Ti_3Al(Si)C_2$ , ПОЛУЧЕННЫЕ ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ <b>А.Е. Жданов, Е.Б. Кашкаров, Н.С. Пушилина</b>	124
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО СТАРЕНИЯ НА ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ В ВЫСОКОНИКЕЛЕВЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ TiNi <b>М.В. Жердева, Е.Е. Тимофеева</b>	127
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АЗОТИРОВАННЫХ СЛОЕВ В АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ <b>Е.А. Загибалова, В.А. Москвина</b>	130
СХЕМА ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ С УЧЕТОМ БОЛЬШОГО ЧИСЛА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ <b>О.Ф. Задорожный</b>	133
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МЕДИ МАРКИ M1 МЕТОДОМ АДДИТИВНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПРОВОЛОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ <b>И.В. Захаревич, К.С. Осипович, С.Ю. Никонов</b>	136
СИНТЕЗ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ YAG-КЕРАМИКИ, АКТИВИРОВАННОЙ РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ РЗИ <b>А.В. Ильчук, В.Д. Пайгин</b>	139
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ ЛИТЕЙНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК12 <b>Д.В. Индоиту, А.В. Судариков, А.Р. Добровольский</b>	142
ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ РАЗЛОМА НА РАСПРОСТРАНЕНИЯ МЕДЛЕННЫХ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ФРОНТОВ <b>А.А. Казакбаева</b>	145
ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИИ И КОГЕЗИИ 3D-ПОРИСТЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ С УЛЬТРАЗВУКОМ <b>Е.А. Казанцева, Е.Г. Комарова</b>	148
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛОСЫ $\nu_1 + \nu_3$ МОЛЕКУЛЫ ДИОКСИДА ХЛОРА В ДУБЛЕТНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ <b>А.Н. Какаулин</b>	151
ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМОЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО $\zeta$ - ПОТЕНЦИАЛА $Al_2O_3$ <b>С.О. Каспарян, С.О. Казанцев</b>	154
СТРУКТУРА И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРИСТОМ СПЛАВЕ TiNi-Ti-Co/Ni, ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ ДИФФУЗИОННОГО СПЕКАНИЯ <b>М.И. Кафтаранова, С.Г. Аникеев, Н.В. Аргюхова</b>	157
ДИАГНОСТИКА ПРИМЕСЕЙ В КАПЛЯХ ЖИДКОСТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ <b>С.А. Керимбекова, Р.С. Волков</b>	160
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ АДДИТИВНО- ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНСТРУМЕНТА РАЗЛИЧНОЙ КОНФИГУРАЦИИ <b>Е.О. Княжев, А.О. Панфилов, А.В. Гусарова</b>	163
ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВЕРХЭЛАСТИЧНОЙ ПРОВОЛОКИ И МЕТАЛЛОТРИКОТАЖА ИЗ СПЛАВА НИКЕЛИДА ТИТАНА <b>М.А. Ковалёва, А.А. Шишелова, А.С. Гарин</b>	166

УДАЛЕНИЕ ОСТАТКОВ ПОРОШКА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ ТРЕХМЕРНОЙ ЯЧЕЙСТОЙ КОНСТРУКЦИИ СО СТРУКТУРОЙ ГИРОИДА <b>М. П. Козадаева, Д.А. Храпов</b>	169
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТА, ПОЛУЧЕННОГО В ДУГОВОМ РЕАКТОРЕ РАЗДЕЛЬНОГО ТИПА В СИСТЕМЕ МОЛИБДЕН-УГЛЕРОД-АЗОТ <b>П.Н. Кононенко, Ю.З. Васильева</b>	172
РОЛЬ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА В ОБРАЗОВАНИИ ФАЗ СИСТЕМЫ AL -Ti <b>И.О. Коробейников, Н.О. Солоницина, И.А.Рахманова</b>	175
ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ НА ЛУЧЕВУЮ ПРОЧНОСТЬ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ <b>Е.В. Краев, И.С. Макогон</b>	178
ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ЛЕСНЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ НА ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРОЛИЗА И ОКИСЛЕНИЯ <b>С.С. Кропотова</b>	181
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $Ti_3Al(Si)C_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ <b>Д.Г. Кроткевич</b>	184
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО СПЛАВЛЕНИЯ <b>М.А. Кругляков</b>	187
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ СИЛАНА В РАЙОНЕ ПОЛОСЫ $\nu_2 + \nu_4 (F_2)$ <b>А.В. Кузнецов</b>	190
ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА И ТОЛЩИНЫ СЛОЕВ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ Ti-Al-Ta-N/Ti-Al-N НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ <b>Е.Д. Кузьминов</b>	193
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ В ПЛАНЕТАРНОЙ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ НА КИНЕТИКУ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР <b>Н. Курдюмов, Р.Р. Эльман</b>	196
ДВУСТОРОННИЙ ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СОСТАРЕННЫХ В МАРТЕНСИТЕ ПОД СЖИМАЮЩЕЙ НАГРУЗКОЙ МОНОКРИСТАЛЛАХ ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ <b>И.Д. Курлевская, А.Б. Тохметова</b>	199
ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОРИСТЫХ ФЛЮИДОНАСЫЩЕННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ ПРИ ОДНООСНОМ СЖАТИИ <b>А.А. Лапшина</b>	202
УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ВЧ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ПЭЭК <b>В.И. Ли, И.О. Акимченко, Г.Е. Дубиненко</b>	205
ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЭП-823 <b>В.В. Линник, К.В. Алмаева</b>	208
ТЕРАГЕРЦОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЖИДКОСТЕЙ В КАПИЛЛЯРАХ <b>Л.О. Лобова</b>	211
ОСОБЕННОСТИ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ В НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЯХ Zr/Nb <b>А. Ломыгин, К. Siemek</b>	214
ANALYSIS OF BINARY PHASE DIAGRAMS Ti-Ni-Mo BASED SYSTEM <b>О. Mamazakirov, N. V. Artyukhova, S. G. Anikeev</b>	217

МОДИФИЦИРОВАНИЕ PLLA СКАФФОЛДОВ МЕТОДОМ DC МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ТИТАНОВОЙ МИШЕНИ В СМЕСИ РАБОЧИХ ГАЗОВ <b>П.В. Марьин</b>	220
ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ТИТАНА И НИКЕЛЯ В РЕЖИМЕ ЛИНЕЙНОГО НАГРЕВА <b>Ма Сяоле</b>	223
HIGH RESOLUTION RO-VIBRATIONAL ANALYSIS OF THE $\nu_3$ FUNDAMENTAL OF CHLORINE DIOXIDE $^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ <b>М.А. Merkulova</b>	226
ПОЛУЧЕНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ <b>Ю.Р. Мингазова, Е.П. Седанова</b>	229
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СТРУКТУР ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ ZNO И ZNS <b>Д.В. Митрофанов, А.А. Захаров</b>	232
ГАЗОФАЗНЫЙ РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В ПЛАЗМЕ АНОМАЛЬНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА <b>А.С. Митулинский, А.В. Хоробрый</b>	235
ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ ХРОМОМАРГАНЦЕВОЙ СТАЛИ <b>А.С. Михно, М.Ю. Панченко</b>	238
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{BaTiO}_3$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНИКЕ ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА <b>В.Д. Москаленко, Т.Н. Шематило, К.В. Дорожкин</b>	241
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА УПЛОТНЕНИЕ Y-TZP КЕРАМИКИ <b>А.Н. Мусаев, О.С. Толкачев, Х. Си</b>	244
ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНОГО ДИОДА НА САМОФОКУСИРОВКУ СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА <b>В.В. Нгуен, В.И. Олешко</b>	247
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В ФАНТОМЕ КОНЕЧНОСТИ В МИКРОВОЛНОВОЙ КАМЕРЕ С ЛИНЕЙНЫМ ИЗЛУЧАТЕЛЕМ <b>А.Н. Нечаев</b>	250
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V, ИЗГОТОВЛЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО СПЛАВЛЕНИЯ <b>А.В. Николаева, А.Д. Тересов</b>	253
ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ НА РАЗМЕР ЗЕРЕНА ПОВЕХНОСТНОГО СЛОЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА <b>А.В. Никоненко, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко</b>	256
ЗЕРЕННАЯ СТРУКТУРА И СУБСТРУКТУРА УМЗ-НИКЕЛЯ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ <b>А.В. Никоненко, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко</b>	259
СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЖАРОПРОЧНОМ СПЛАВЕ НА ОСНОВЕ Ni-Al-Cr ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ РЕНИЕМ <b>А.В. Никоненко, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко</b>	262
ДИФфуЗИОННЫЕ БАРЬЕРЫ ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕЖДУ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ Zr/Nb: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ <b>С.О. Огнев, Л.А. Святкин</b>	265
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 08X18N10T НА ФОРМИРОВАНИЕ ПРИГРАНИЧНОЙ ОБЛАСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА Fe-Cu, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ ПРОВОЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ <b>К.С. Осипович</b>	268



ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ АДДИТИВНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ТЕХНОЛОГИИ <b>А.О. Панфилов, Е.О. Княжев, А.В. Гусарова</b>	271
ВЛИЯНИЕ РАЗНОСТИ ТЕМПЕРАТУР ЧАСТИЦЫ И СРЕДЫ НА КОЭФФИЦИЕНТ ГИДРОДИНОМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ <b>К.Г. Перфильева, А.С. Усанина</b>	274
ЭФФЕКТ ЯНА-ТЕЛЛЕРА В МАГНИТНЫХ ТООЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРАХ <b>Е.К. Петров</b>	277
СТРУКТУРНО – ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ ХРОМА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ НА ВОЗДУХЕ <b>А.В. Пирожков, С.Е. Ручкин</b>	280
АНАЛИЗ КОНЦЕПЦИИ ПОЛОВОЙ СТЕРИЛИЗАЦИИ ЖУКОВ-КОРОЕДОВ С ПОМОЩЬЮ КОРОТКОЖИВУЩИХ ИЗОТОПОВ <b>С.С. Полисадов</b>	283
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СКАНДИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ YSAG:YB <b>Д.М. Ревенко, О.М. Чапура, В.В. Овсянников</b>	286
ПРИМЕНЕНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕДИЦИНСКОГО ИЗОТОПА ZR-89 <b>П.Д. Ремизов</b>	289
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОПЛОТНЫХ ТОПЛИВ <b>К.С. Рогаев, А.Д. Сидоров, Е.Ю. Степанов</b>	292
ЗАЩИТНОЕ МНОГОСЛОЙНОЕ ПОКРЫТИЕ CRN/CR ДЛЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ <b>С.Е. Ручкин, А.В. Пирожков</b>	295
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА КАЧЕСТВО ПЛАНОВ СТЕРЕОТАКСИЧЕСКОЙ РАДИОХИРУРГИИ ОПУХОЛЕЙ ГОЛОВНОГО МОЗГА НА ОСНОВЕ ДОЗИМЕТРИЧЕСКИХ И РАДИОБИОЛОГИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ <b>И.Р. Сагов, Я.Н. Сутыгина, Е.С. Сухих</b>	298
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СИСТЕМЕ СЕРЕБРО-ПАЛЛАДИЙ- ВОДОРОД <b>Е.Д. Северюхина</b>	301
СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МИКРОСТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Ti_3SiC_2/Zr$ , ПОЛУЧЕННЫХ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ <b>Е.П. Седанова, Т.Л. Мурашкина, Е.Б. Кашкаров</b>	304
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА <b>С.В. Синявский, А. Прядко</b>	307
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СПЕКАНИЯ НА УПЛОТНЕНИЕ Y-TZP КЕРАМИКИ <b>Х. Си, О.С. Толкачёв, А.Н. Мусаев</b>	310
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ НА ТЕМПЕРАТУРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В СЛОЕ ВЕЩЕСТВА ПРИ ТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ СВЧ-ПОЛЯ <b>П.П. Смыгалина</b>	313
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СУБСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Ni$ , $CU-12at\%Al$ И $Ni_3Ge$ С ОСЬЮ СЖАТИЯ $[001]$ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ <b>А.Н. Соловьёв, Ю.В. Соловьёва</b>	316
ЭЛЕКТРОННО-ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Ni_3Ge$ И $Ni_3Al$ ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ В НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА <b>А.Н. Соловьёв, Т.П. Толмачев</b>	319
ФРИКЦИОННАЯ ПЕРЕМЕШИВАЮЩАЯ ОБРАБОТКА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА АМГ6БМ ИНСТРУМЕНТОМ С РАЗЛИЧНОЙ КОНФИГУРАЦИЕЙ ПИНА <b>А.В. Судариков, А.Р. Добровольский, Д.В. Инденту</b>	322

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕЛИЯ С ВАКАНСИЕЙ В АЛЬФА-ЦИРКОНИИ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ Д.В. Терентьева, Л.А. Святкин	325
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СЛОЕВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫМ СПОСОБОМ НА ПОВЕРХНОСТИ TiNi СПЛАВА С.Ю. Тимошевская, Е.Ю. Гудимова	328
МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОРОШКА, ЛИТЕЙНАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ШЛИКЕРА И СВОЙСТВА СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ ИЗ $Al_2O_3$ Д.А. Ткачев, И.А. Бельчиков	331
ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОБОЯ И ГЛИНЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТА Д.А. Ткачев, Я.Ю. Верхошанский	334
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЖИДКОСТИ НА ПОСЛЕДСТВИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ ОДИНОЧНЫХ КАПЕЛЬ П.П. Ткаченко, С.С. Кропотова, Н.Е. Шлегель	337
ЭФФЕКТЫ НЕГАУССОВОСТИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЗАРЯДА В СГУСТКАХ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ КОГЕРЕНТНОГО ПЕРЕХОДНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ М.М. Токтаганова, М.В. Шевелев	340
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СОСТАРЕННЫХ В МАРТЕНСИТНОМ СОСТОЯНИИ ПОД НАГРУЗКОЙ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ А.Б. Тохметова	343
ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ АННИГИЛЯЦИИ ДИСЛОКАЦИЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ РАЗОРИЕНТИРОВАННОЙ СУБСТРУКТУРЫ В ГЦК-МЕТАЛЛАХ С.А. Трифонов, Д.Н. Черепанов	346
ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЭРОДИНАМИКИ ГАЗА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДВУХ ЗАКРУЧЕННЫХ ВСТРЕЧНЫХ ПОТОКОВ Р.Р. Тулубаев, А.В. Шваб	349
СТРУКТУРА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА, ПОДВЕРГНУТОЙ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ С.В. Устюжанин	352
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОНЫ ГРАДИЕНТНОГО ПЕРЕХОДА AA7075/AA5356, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ В.Р. Утяганова, А.В. Филиппов, Н.Н. Шамарин	355
ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ В МАРТЕНСИТНОМ СОСТОЯНИИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И СЖАТИИ НА РАЗВИТИЕ B2-B19' МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СПЛАВЕ $Ni_{50.3}Ti_{32.2}Hf_{17.5}$ И.Д. Фаткуллин, А.И. Тагильцев	358
ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЫ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПУСКАНИЯ ВИДИМОГО СВЕТА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИКАПРОЛАКТОНА Е.О. Филиппова, А.Д. Журавлева, Н.М. Иванова	361
АНАЛИЗ СОСТАВА ОСТАТОЧНЫХ ГАЗОВ В ВАКУУМНОЙ КАМЕРЕ ИМПУЛЬСНОГО УСКОРИТЕЛЯ Д.С. Флусова, Д.К. Чумаков	364
ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ VT16 А.О. Хованова	367
СТРУКТУРА БРОНЗ СИСТЕМ Cu-Al И Cu-Al-Si НАПЕЧАТАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА Е.С. Хорошко, Н.Н. Шамарин, А.В. Филиппов	370
ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМО-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ Ti, Zr, Pd, Ni Чжан Хунжу	373

ДЕФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ CU-AL И CU-MN. ЭНЕРГИЯ ДЕФЕКТА УПАКОВКИ <b>Н.В. Черкасов, А.Н. Соловьев, Т.В. Черкасова</b>	376
АНАЛИЗ СПЕКТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПЕРВОЙ ГЕКСАДЫ МОЛЕКУЛЫ $H_2^{32}S$ : ПОЛОСА $4\nu_2$ <b>Фанцэ Чжан</b>	379
ВЫБОР МАТЕРИАЛА ДЕТЕКТОРА ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ $\gamma$ -КВАНТОВ В ПРИСУТСТВИИ НЕЙТРОННОГО ФОНА <b>Д.К. Чумаков, Д.С. Флусова</b>	382
РАСЧЕТ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ДАЛЬНОСТИ ДВИЖЕНИЯ КОНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ В ВОДЕ <b>А.В. Чупашев, А.Ю. Саммель</b>	385
ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ АЗОТА НА СТРУКТУРУ, УСТАЛОСТНУЮ ПРОЧНОСТЬ И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ ПОРИСТЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛИДА ТИТАНА <b>А.А. Шишелова, К.М. Дубовиков, М.А. Ковалёва</b>	388
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ <b>Р.Р. Эльман, Н. Курдюмов</b>	391
СТАБИЛИЗАЦИЯ МАРТЕНСИТА В ЗАКАЛЕННЫХ И СОСТАРЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА CONIAL <b>Э.И. Янушоните, А.С. Ефтифеева</b>	394
ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ УПЛОТНЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО СПЕЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ATZ <b>К. Янь, А.Н. Мусаев, Х. Си</b>	397
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ НА СТРУКТУРУ ШВА В ТИТАНОВЫХ ИЗДЕЛИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ ТРАДИЦИОННЫМИ И АДДИТИВНЫМИ МЕТОДАМИ <b>А. Яхин</b>	400

УДК 539.383, 539.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИОННОГО РЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ  
КАРБИДОСТАЛЕЙ – КАРБИД ВОЛЬФРАМА – ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВАЯ СТАЛЬ**

Е.В. Абдульменова, И.Н. Севостьянова, Т.Ю. Саблина

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: [Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru](mailto:Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru)

**STUDY OF DEFORMATION RELIEF ON THE SURFACE OF CEMENTED STEELS - TUNGSTEN  
CARBIDE - IRON-MANGANESE STEEL DURING AXIAL COMPRESSION**

E.V. Abdulmenova, S.N. Sevostyanova, T.Yu. Sablina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences Russia,

Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4, 634055

E-mail: [Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru](mailto:Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru)

**Abstract.** *The evolution of the deformation relief on the surface of samples of cemented steels WC - (Fe-Mn-C) during axial compression tests was studied. It was found that in the process of deformation of carbide steels on the polished end surface, an ordered deformation macro-relief in the form of bands of localized deformation is formed. The bands are oriented in two directions and propagate independently of the material structure. With an increase in the average distance between the bands, the compressive strength and ultimate deformation before fracture decrease. It is shown that the values of the fractal dimension of the profile of the deformed surface increase with increasing deformation and depend on the average distance between the bands of localized deformation.*

**Введение.** Процесс деформирования твердого тела почти всегда сопровождается появлением деформационного рельефа на свободных поверхностях материалов. Его формирование связывают с локализацией деформации на разных масштабных уровнях и процессами предразрушения материала [1]. При этом его формирование наблюдают на монокристаллах, пластичных и малопластичных металлах и сплавах. В [2] исследованы физико-механические свойства карбидосталей WC-(Fe-Mn-C), содержание марганца в связующей фазе которых менялось от 4 до 18 вес.%. Показано, что наряду с высокими значениями предела прочности при осевом сжатии в карбидостальных образцах наблюдаются высокие значения предельной деформации до разрушения. Однако подробного анализа, возникающего на свободных поверхностях образцов карбидосталей деформационного рельефа проведено не было. Существующие способы описания деформационного рельефа основаны на методах стереометрического и фрактального анализа [3, 4] позволяющие провести как количественную оценку возникающих на деформируемой поверхности структурных элементов рельефа, так и охарактеризовать структуру поверхности единым параметром – фрактальной размерностью  $D_f$ .

Целью работы является установление взаимосвязи деформационного рельефа, формирующегося на поверхности образцов, и механическими свойствами карбидосталей WC-(Fe-Mn-C).

**Экспериментальная часть.** В работе исследованы карбидостали 80 об.% WC – сталь Fe-Mn-C. Содержание марганца в связующей фазе изменяли от 4 до 18 вес.%. Технология получения карбидосталей описана в работе [2]. Средний размер карбидного зерна композита составлял  $2,4 \pm 0,2$  мкм, а средний размер межкарбидных прослоек равен  $1,7 \pm 0,2$  мкм, пористость при этом не превышала 0,5 %. Испытания на осевое сжатие проводили на образцах прямоугольного сечения  $4 \times 4$  мм, высотой 7 мм с полированной боковой гранью на испытательной машине INSTRON-1185 со скоростью нагружения 0,1 мм/мин. Предел прочности при осевом сжатии ( $\sigma_c$ ) уменьшался с 4100 до 3500 МПа, а предельная деформация до разрушения с 6,2 до 4,3 % с увеличением содержания марганца в стальной связке. Ступенчатое нагружение сжатием (через каждые 100 МПа) проводили образцах карбидостали с содержанием 4 % марганца в связке. Металлографический анализ проводили на оптическом микроскопе "NEOPHOT- 21" в прямом и косом освещении или на растровом электронном микроскопе VEGA Tescan 3 SBH. Среднее расстояние между полосами локализованной деформации определяли методом секущих [3]. Фрактальный анализ деформируемой поверхности проводили на растровом электронном микроскопе VEGA Tescan 3 SBH по методике, описанной в [4].

**Результаты.** Металлографические исследования торцевой полированной поверхности карбидосталей с 4 % марганца в связующей фазе в процессе ступенчатого нагружения показали, что при уровне напряжений от 700 до 1700 МПа одновременно наблюдаются деформация отдельных, крупных участков связки, проявляющихся в виде рельефа между карбидными зёрнами и появления на некоторых крупных карбидных зёрнах полос скольжения. В области напряжений 1700 – 2200 МПа происходит увеличение количества пластически деформированных карбидных зёрен, причем в процесс деформации вовлекаются зёрна меньшего размера, появление единичных трещин по границе раздела карбид – связка. При увеличении напряжений выше 2700 МПа в структуре карбидостали наблюдается разрушение карбидных зёрен, формирование множественных микротрещин размерами от 2 до 15 мкм, а на поверхности карбидосталей наблюдаются мезо-полосы локализованной деформации, рис. 1, а. Они ориентированы в двух направлениях и распространяются независимо от внутренней структуры материала в направлении максимальных касательных напряжений, под углом примерно  $45^\circ$  к оси нагружения. Взаимное пересечение полос локализованной деформации приводит к фрагментации всей поверхности деформируемого образца.

Изменение фрактальной размерности профиля деформируемой поверхности ( $D_f$ ) карбидостали с 4% марганца в связке в процессе ступенчатого нагружения образца в зависимости от приложенного напряжения показано на рис. 1, б. Из рисунка видно, что до напряжений 2700 – 2800 МПа фрактальная размерность практически не изменяется, а затем наблюдается резкий рост  $D_f$ . По данным металлографических исследований с увеличением напряжений выше 2700 МПа на деформируемой поверхности происходит формирование деформационного рельефа. То есть, увеличение фрактальной размерности напрямую связано с появлением на деформируемой поверхности карбидосталей структурных изменений в виде полос локализованной деформации.

На рис. 1, в показана корреляционная зависимость среднего расстояния между мезо-полосами локализованной деформации, посчитанная перед разрушением карбидосталей с разным содержанием

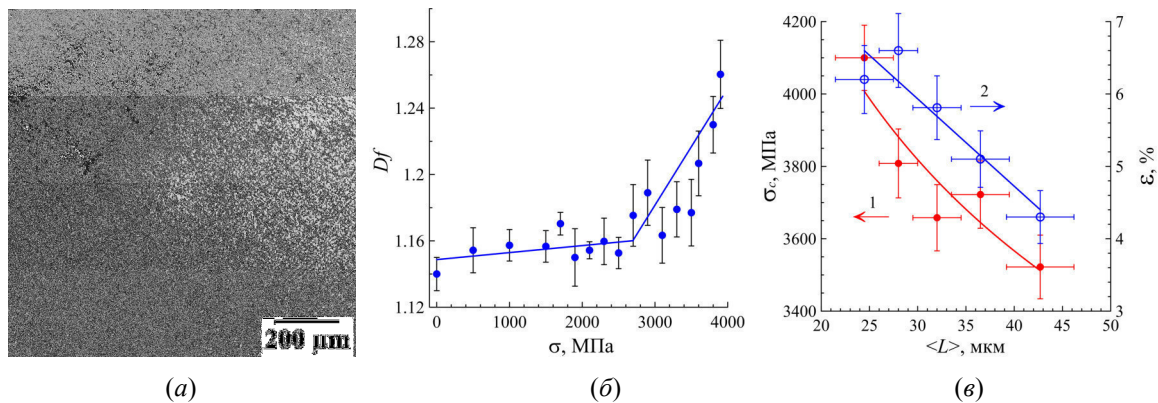


Рис.1. Металлографическое изображение деформационного рельефа на поверхности карбидостали при деформации (а); изменение фрактальной размерности с увеличением приложенного к образцу напряжения (б); изменение среднего расстояния между полосами локализованной деформации от предела прочности при сжатии (кривая 1) и предельной деформации до разрушения (кривая 2) (в)

марганца в связующей фазе и механическими свойствами карбидосталей. Видно, что чем меньше среднее расстояние между полосами локализованной деформации, тем выше значения предела прочности при сжатии ( $\sigma_c$ ) и предельной деформации до разрушения ( $\epsilon$ ).

**Закключение.** Процесс деформации карбидосталей WC-(Fe-Mn-C) сопровождается формированием на торцевой полированной поверхности деформационного рельефа в виде полос локализованной деформации. Показано, что изменение фрактальной размерности напрямую связано с процессами локализации деформации при уровне напряжений выше 2700 МПа. При этом, чем меньше среднее расстояние между полосами локализованной деформации, тем выше механические свойства карбидосталей.

Результаты получены при выполнении комплексного проекта "Создание высокотехнологичного импортозамещающего производства полного цикла металлорежущих сложнопрофильных многогранных твердосплавных пластин для приоритетных отраслей промышленности" (соглашение о предоставлении субсидии от 27.11.2019 № 075-11-2019-036), реализуемого ИФПМ СО РАН при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках постановления Правительства РФ от 09.04.2010 № 218.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. I. Физические основы многоуровневого подхода // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т.9., №3. – С. 9-22.
2. Севостьянова И.Н., Саблина Т.Ю., Федоров Д., Голуб А., Кульков С.Н. Исследование фазового состава и его влияние на механические свойства карбидосталей WC-(Fe-Mn-C) // Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты). – 2020. – Т. 22., № 2. – С. 76–88.
3. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1976. – 270 с.
4. Буюков А.С., Зенкина Ю.А., Буюкова С.П., Кульков С.Н. Фрактальная размерность поверхности разрушения пористого  $ZrO_2 - MgO$  композита // Перспективные материалы. – 2020 – № 1. – С. 74-82.



УДК 621.762.01: 669.018.45

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВ НА СТРУКТУРУ И  
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЕЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ**Е.В. Абдульменова<sup>1</sup>, М.В. Румянцев<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

<sup>2</sup>ООО ВИРИАЛ Россия, г. С.-Петербург, пр. Энгельса, 27, лит. Р, пом. 1-Н, 194156E-mail: [eva5@tpu.ru](mailto:eva5@tpu.ru)**THE EFFECT OF MECHANICAL TREATMENT OF POWDER ON THE STRUCTURE AND PHASE  
COMPOSITION OF HARD ALLOYS**E.V. Abdulmenova<sup>1</sup>, M.V. Rumyantsev<sup>1,2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

Russia, Tomsk, Academic str., 2/4, 634055

<sup>2</sup>ООО VIRIAL Russia, S.-Peterburg, Engel'sa str., 27, lit. R, pom. 1-N, 194156E-mail: [eva5@tpu.ru](mailto:eva5@tpu.ru)

**Abstract.** *It has been studied an effect of mechanical treatment of powder on the structure and phase composition of hard alloys. It has been shown that after sintering of powders were formed an alloy with WC and Co phases. The lattice parameter of the WC-phase is correlates well with values in literature. It has been shown that the hardness depends on grain size, porosity and second carbide content.*

**Введение.** Твердые сплавы широко используются для изготовления режущих инструментов благодаря их высокой твердости, прочности, износостойкости и хорошей вязкости разрушения [1]. Известно, что использование нанокристаллических материалов [2] позволяет повысить физико-механические свойства. Уменьшить размер частиц порошка можно с помощью высокоинтенсивной механической обработки [3], которая позволяет активировать спекание [4]. Однако, данных о влиянии высокоинтенсивной механической обработки порошков WC-Co на морфологию частиц, структуру, фазовый состав и физико-механические свойства спеченных твердых сплавов недостаточно. Цель работы – изучить влияние механической обработки порошка на структуру и фазовый состав спечённых твёрдых сплавов WC-Co.

**Материалы и методы исследования.** Изучен промышленный порошок карбида вольфрама марки ВК-8. Порошок обрабатывали в планетарной шаровой мельнице «АГО-2» в течение 10-300 секунд. Формование образцов проводили на гидравлическом прессе методом холодного одностороннего прессования ( $P = 200$  МПа). Спекание образцов проводили в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16 по следующему режиму: нагрев до  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , затем выдержка при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  30 минут, нагрев до  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , затем выдержка при  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  60 минут, охлаждение с печью. Размер частиц и их форма были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (TESCAN VEGA 3SBH). Фазовый состав изучен с помощью дифрактометра с фильтрованным  $\text{CuK}\alpha$

излучением. На рентгенограммах исходного порошка ВК-8 до и после механической обработки присутствуют отражения фаз  $WC$  и  $W_2C$ . Твёрдость спечённых образцов измерялась на твердомере Duramin 5 (Дания) при нагрузке 2 кг.

**Результаты и их обсуждение.** В исходном состоянии порошка присутствуют агломераты размером  $350 \pm 45$  мкм, которые состоят из мелких частиц размером 7 мкм. Механическая обработка приводит к уменьшению размера частиц и агломератов, так после механической обработки в течение 300 секунд порошок состоит из агломератов со средним размером  $15 \pm 5$  мкм, состоящих из мелких частиц размером 1,4 мкм. Форма частиц в процессе механической обработки не изменяется и близка к сферической.

На рис. 1 показаны СЭМ изображения структуры спечённых образцов и распределения зёрен по размерам. В структурах видны поры, зёрна  $WC$  фазы имеют неправильную геометрическую форму. Средний размер зёрен  $WC$  фазы уменьшается с увеличением времени механической обработки порошка с 1,1 мкм (дисперсия по размеру 0,6 мкм) (рис. 1, а) до 0,8 мкм (дисперсия по размеру 0,3 мкм) (при 300 секунд механической обработки порошка). При этом, при 10 секундной обработке размер зерна составляет 1,2 мкм (дисперсия по размеру 0,6 мкм). Пористость образцов изменяется не монотонно, при 10 секунд обработки порошка пористость спечённого образца составляет  $11,6 \pm 0,2$  %, при 30 секунд обработки порошка пористость образца имеет минимальное значение  $7,8 \pm 1$  % вследствие разрушения агломератов в порошке, а затем начинает возрастать до  $13,6 \pm 1,5$  % при более длительной обработке.

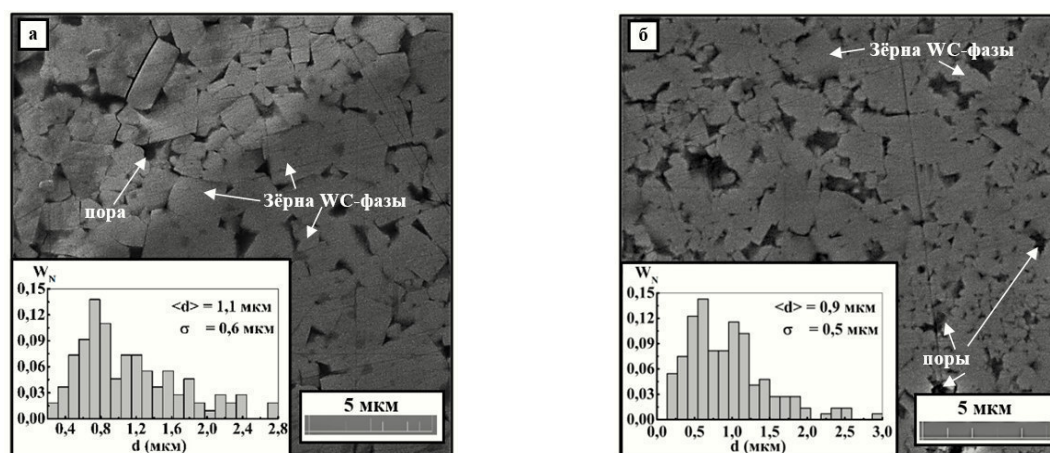


Рис. 1. СЭМ изображения и распределение зёрен по размерам: образец, полученный из порошка в исходном состоянии (а) и из порошка после 60 секундной механической обработки (б)

На рис. 2 представлены рентгенограммы спечённых образцов, видно, что во всех сплавах присутствуют отражения  $WC$  и  $Co$ , параметры которых хорошо соответствуют литературным данным [5]. Наличие фазы  $W_2C$  в исходном порошке, по-видимому, обусловило формирование карбида  $Co_3W_3C$  в образцах при механической обработке более 100 секунд.

Твёрдость образцов изменяется не монотонно с увеличением времени механической обработки порошков. Так при 10 сек обработки порошка твёрдость образца уменьшилась с  $12,9 \pm 0,35$  ГПа до  $9,4 \pm 0,3$  ГПа, по-видимому, вследствие крупного размера зерна (1,2 мкм дисперсия по размеру 0,6 мкм) и значительной пористости ( $11,6 \pm 0,2$  %) спечённого образца. Твёрдость образца, спеченного из механически обработанного порошка в течение 60 сек увеличилась и составляет  $11,9 \pm 0,9$  ГПа, это



связано с уменьшением размера зерна (0,9 мкм дисперсия по размеру 0,5 мкм) (рис. 1, б) и пористости ( $8,1 \pm 0,5 \%$ ). При 300 сек обработки порошка твёрдость образцов несколько уменьшилась и составляет  $11,7 \pm 0,8$  ГПа, вследствие увеличения пористости ( $13,6 \pm 1,5 \%$ ).

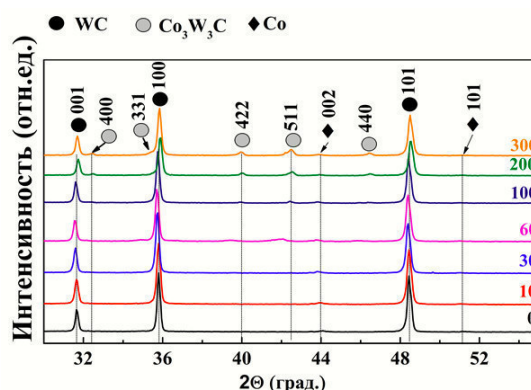


Рис. 2. Рентгенограммы спечённых образцов

**Закключение.** Показано, что при спекании порошков при различном времени механической обработки формируются WC и Co фазы, с параметром решетки WC фазы, который соответствует литературным данным. Твёрдость образцов зависит как от времени механической обработки порошка, так и от размера зерна и пористости.

Результаты получены при выполнении комплексного проекта «Создание высокотехнологичного импортозамещающего производства полного цикла металлорежущих сложно-профильных многогранных твердосплавных пластин для приоритетных отраслей промышленности» (соглашение о предоставлении субсидии от 27.11.2019 № 075-11-2019-036), реализуемого ИФПМ СО РАН при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках постановления Правительства РФ от 09.04.2010 № 218.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shon I.-J., Kim B.-R. et al. Properties and rapid consolidation of ultra-hard tungsten carbide // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 489(1). – P. L4–L8.
2. Kim B.K., Ha G.H., Lee D.W. Sintering and microstructure of nanophase WC/Co hardmetals // Journal of Materials Processing Technology. – 1997. – V. 63. – P. 317–321.
3. Raihanuzzaman R.M., Xie Z.H., Hong S.J. Powder refinement, consolidation and mechanical properties of cemented carbides - an overview // Powder Technology. – 2014. – V. 261. – P. 1–13.
4. Mushnikov N.V., Ermakov A.E., Uimin M.A. Kinetics of Interaction of Mg-Based Mechanically Activated Alloys with Hydrogen // The physics of metals and metallography. – 2006. – V. 102(4). – P. 421–431.
5. Bratanich T.I., Getman O.I. et al. Phase transformations and change in TiNi intermetallic compound structure during destructive hydrogenation and recombination // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2006. – V. 45. – P. 582–587.

УДК 54.055: 621.762.01

## ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ НА ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПОРОШКА НИКЕЛИДА ТИТАНА

Е.В. Абдульменова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [eva5@tpu.ru](mailto:eva5@tpu.ru)

## EFFECT OF HYDROGEN ON TITANIUM NICKELIDE POWDER GRINDING

E.V. Abdulmenova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

Russia, Tomsk, Academic str., 2/4, 634055

E-mail: [eva5@tpu.ru](mailto:eva5@tpu.ru)

**Abstract.** *It has been studied the effect of hydrogen on titanium nickelide powder grinding. The average size of the powder particles measured by SEM decreases from  $11,1 \mu\text{m}$  to  $6,7 \mu\text{m}$  at mechanical treatment with preliminary hydrogenation. The lattice parameter only of the  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  phase increase after hydrogenation from  $1,1333 \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$  to  $1,1405 \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$ , that there is close of the  $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0,5}$  phase. The CDD size of the  $\text{TiNi}$  phase don't change and is  $25 \pm 5 \text{ nm}$ .*

**Введение.** Никелид титана широко используется в разных областях промышленности благодаря своим уникальным свойствам: эффект памяти формы, хорошая коррозионная стойкость и пр. [1]. Известно [2], что повысить физико-механические свойства материалов позволяет использование нанокристаллических материалов. Уменьшить размер частиц порошка можно с помощью высокоинтенсивной механической обработки, в результате которой возможны аморфизация материала и формирование наноструктур, однако также возможно и загрязнение порошков, их окисление, агрегация частиц и др. [3]. С другой стороны, известно, что гидриды металлов являются достаточно хрупкими [4], что может препятствовать процессу агрегации мелких частиц в процессе измельчения при высокоинтенсивной обработке. Таким образом цель работы – изучить роль предварительного гидрирования при измельчении порошка никелида титана.

**Материалы и методы исследования.** Предварительное гидрирование промышленного порошка никелида титана марки ПН55Т45 проводили электрохимическим методом, описанным в [5] в течение 180 минут с предварительным замачиванием порошка в этиловом спирте. Механическую обработку порошка проводили в планетарной шаровой мельнице «АГО-2» в течение 15 секунд. Скорость вращения барабана составляла 1820 об./мин, что обеспечило ускорение 60g. Исследование распределения частиц по размерам выполняли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (TESCAN VEGA 3SBH). Частицы порошка никелида титана в исходном состоянии имеют гладкие поверхности со средним размером частиц 11,1 мкм (дисперсия по размеру составляет 7,5 мкм). Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры порошка проводился методом дифракции рентгеновских лучей

на дифрактометре с  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучением. Параметры кристаллической решётки определяли с использованием программы для рентгеноструктурных расчётов RTP. Область когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уравнению Шеррера. Точность рассчитанных областей когерентного рассеяния и параметров решётки составляет 5 нм и  $5 \cdot 10^{-4}$  нм, соответственно.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 показаны гистограммы распределения частиц порошка по размерам. Видно, что после механической обработки (рис. 1, а) средний размер составляет 10,9 мкм, дисперсия по размеру составляет 10,9 мкм. Средний размер частиц порошка после механической обработки с предварительным гидрированием значительно уменьшился и составляет 6,7 мкм, дисперсия по размеру составляет 7,7 мкм, при этом видно, что доля мелких частиц увеличилась, а количество агрегатов уменьшилось (рис. 1, б).

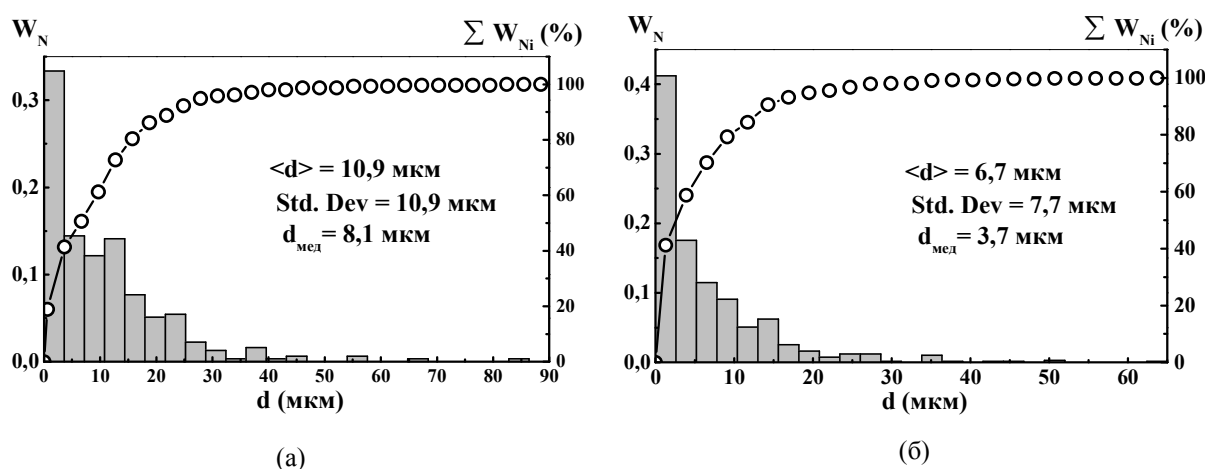


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц по размерам порошков после механической обработки (а) и после механической обработкой с предварительным гидрированием порошка (б)

На рис. 2 представлены рентгенограммы порошков. Видно, что на рентгенограмме исходного порошка (№1) преобладают дифракционные отражения аустенитной фазы  $\text{TiNi}$ , так же, имеются дифракционные отражения, принадлежащие  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и следы мартенситной фазы  $\text{TiNi}$ . После механической обработки (МО) фазовый состав не изменился, при этом видно, что полуширины линий увеличились не значительно, не более, чем на 19 %. На дифракционной картине, полученной от МО порошков с предварительным гидрированием, присутствуют два интенсивных пика на углах  $32.1^\circ$  и  $45.8^\circ$ , которые принадлежат кубической фазе гидроксида с индексами отражения (400) и (531). В порошках №2 и №3 угловые положения линий различных фаз смещаются. Так в порошке после МО (№2) параметр решётки кубической фазы  $\text{TiNi}$  увеличился с 0,30074 до 0,30090 нм, а параметр решётки кубической фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  уменьшился с 1,1333 до 1,1313 нм. В порошке после МО с предварительным гидрированием (№3) параметр решётки кубической фазы  $\text{TiNi}$  уменьшился и составляет 0,29990 нм, а параметр решётки кубической фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  значительно увеличился и составляет 1,1405 нм. По-видимому, значительное увеличение параметра решётки фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  в образце №3 связано с формированием гидроксида на основе фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , поскольку рассчитанный параметр решётки близок к параметру решётки гидроксида со стехиометрией  $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0.5}$ , значение которого составляет 1,1500 нм (ICDD PDF2 270346). Размер ОКР фазы  $\text{TiNi}$  во всех порошках не изменился составляет  $25 \pm 5$  нм.

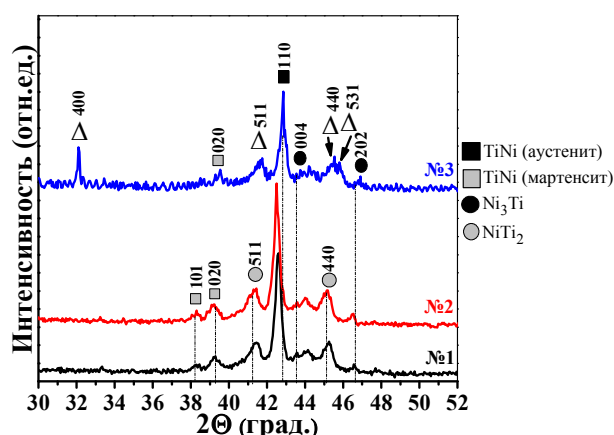


Рис. 2. Рентгенограммы порошков: №1 – исходное состояние, №2 – после механической обработки, №3 – после механической обработки с предварительным гидрированием

**Закключение.** Показано, что предварительное гидрирование перед механической обработкой позволяет уменьшить средний размер частиц порошка никелида титана на 40 %, в то время как при обычной механической обработке средний размер уменьшается на 2 %. Установлено, что после предварительного гидрирования изменяется значительно параметр решётки только кубической фазы  $Ti_2Ni$ , что указывает на формирование гидроксида на основе фазы  $Ti_2Ni$ .

Результаты получены при выполнении комплексного проекта «Создание высокотехнологичного импортозамещающего производства полного цикла металлорежущих сложно-профильных многогранных твердосплавных пластин для приоритетных отраслей промышленности» (соглашение о предоставлении субсидии от 27.11.2019 № 075-11-2019-036), реализуемого ИФПМ СО РАН при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках постановления Правительства РФ от 09.04.2010 № 218.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Progress in Materials Science. – 2005. – V. 50(5). – P. 511-678.
2. El-Eskandarany M.S. Structure and properties of nanocrystalline TiC full-density bulk alloy consolidated from mechanically reacted powders // Journal of Alloys and Compounds – 2000. – V. 305. – P. 225-238.
3. Nobuki T., Crivello J-C. et al. Fast synthesis of TiNi by mechanical alloying and its hydrogenation properties // International journal of hydrogen energy. – 2019. – V. 44. – P. 10770-10776.
4. Kumar A., Shashikala K. et al. Effect of cycling on hydrogen storage properties of  $Ti_2CrV$  alloy // International journal of hydrogen energy. – 2012. – V. 37. – P. 3677-3682.
5. Abdulmenova E.V. Kulkov S.N. Mechanical high-energy treatment of TiNi powder and phase changes after electrochemical hydrogenation // International journal of hydrogen energy. – 2021. – V. 46. – P. 823-836.

УДК 621.039.58

**SIMULATION OF PREVENTIVE AND PROTECTIVE MEASURES AGAINST INSIDER THREAT**P.A. Amoah, M.N.S. Ansah, E.A. Shcheglova

Scientific Supervisor: Professor B.P. Stepanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: amoah@tpu.ru

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ И ЗАЩИТНЫХ МЕР ОТ ИНСАЙДЕРСКОЙ УГРОЗЫ**П.А. Амоах, М.Н.С. Ансах, Е.А. Щеглова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Б.П. Степанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: amoah@tpu.ru

***Аннотация.** Проведено исследование эффективных мер по предотвращению саботажа на ядерных объектах и хищения радиационных материалов. В исследовании используются эффективные превентивные и защитные меры, которые были реализованы в институте, чтобы показать надежность гипотетического объекта. Цепи Маркова, которые представляют собой комбинацию вероятностей и матричных операций, моделируют превентивные и защитные меры на гипотетической ядерной установке. Результаты реализуются в процессе оценки реализованных стратегий. Некоторые из процессов оценки включают разработанные алгоритмы предотвращения длительных и / или внезапных краж, саботажа и сговора между внутренними нарушителями. Следовательно, эффективность превентивных и защитных мер против злоумышленников также зависит от эффективности процесса оценки, проводимого экспертами [1, 2].*

**Introduction.** A study on the advancement of effective measures to prevent the sabotage of nuclear facilities and radiological theft has been conducted. The strategic approach used is Markov chains, which addresses the insider threat as shown in Fig. 1 and proposing comprehensive measures, required to justify the need to enhance and prioritizing preventive measures to control the insider threat. The hypothetical nuclear facility designed for this research has instituted preventive and protective measures to deter, detect, delay and respond to threat. These include vetting and review of individuals, approval for individuals with authorized access and to critical assets or vital areas, detection of a malicious act, and the interruption of the malicious act [3]. The development of sabotage scenarios and based on the characteristics defined in the threat assessment or Design Basis Threat and an assessment of the impact of those scenarios or targets provides protection against stand-off attacks. This aids in also identifying potential vulnerabilities. Protection measures that may protect against or mitigate the consequences of a stand-off attack include increasing the stand-off distance to exceed the range of weapons the adversary might use, obscuring lines of sight to the target from potential stand-off attack areas, increasing detection and deterrence through off-site patrols and surveillance, using barriers to intercept missiles or absorb blast or fragments, modifying layouts of facilities to protect sensitive targets and hardening facilities to resist the attack.

**Research method.** The method used in this research is the Markov chains. These are a combination of probabilities and matrix operations that model the preventive and protective measures instituted by the hypothetical nuclear facility[4]. Algorithms are generated from the transition diagram analysis of the qualitative representation of the preventive and protective processes that have been instituted. Table 1, Fig. 1 and Fig. 2, give an appreciable representation. The initial state vector is a recommended probability representation of the 90% preventive and 10% protective measures by the regulatory body to be: [0.9 0.1]. The transition matrix is multiplied by the initial state vector to achieve the new state vector approaching the steady state, as obtained

from Fig. 2 as:  $\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix}$

Table 1

Representation of interaction preventative and protective processes

Measures	Qualitative Designators	Probability
Vetting of Personnel	High	1
Reduction of Potential Insiders	High	2/3
Authorized Access Approval	Medium	1/3
Occurrence of Malicious Act	Low	0

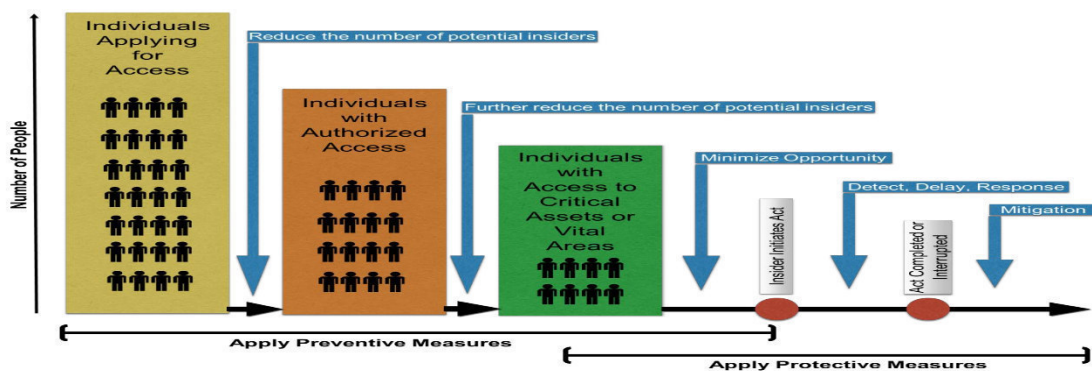


Fig. 1. Steps for preventive and protective measures against potential insiders.[5, 6]

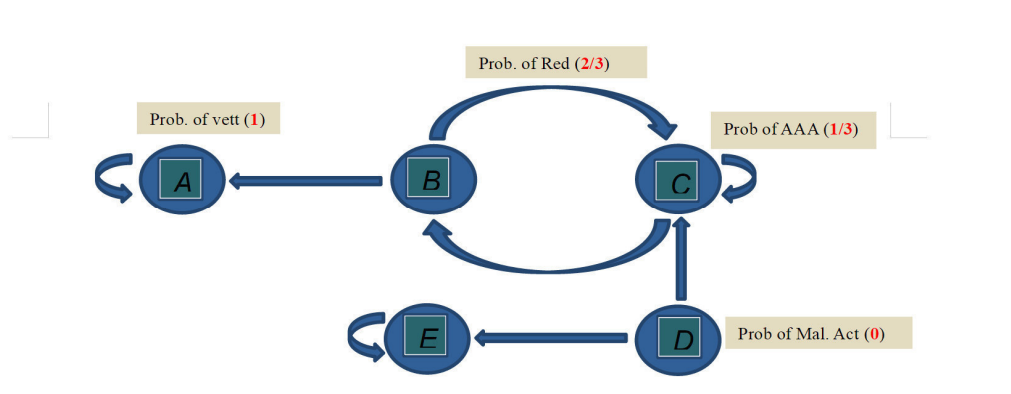


Fig. 2. Transition diagram of the two measures

- A - vetting and review of persons/individuals applying for access.
- B - approval for individuals with authorized access.
- C - approval for individuals with access to critical assets or vital areas.
- D - initiation of insider malicious act.
- E - malicious act completed or interrupted.

**Results.** A product of the initial state vector and the transition matrix provides a vector value that eventually after many system updates, tends to plateau or stabilize, assumably due to an enhanced effective

nuclear security culture. ie.  $\begin{bmatrix} 0.9 \\ 0.1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.97 \\ 0.03 \end{bmatrix}$  ; our new state vector representing

the updated measures has 97% preventive measures and 3% protective measures.

**Conclusion.** The activities of insiders and the threat that they pose to the nuclear industry at nuclear and radiological facilities can not be underestimated. Qualitative and quantitative remedial approaches through research such as this contribute to justification to the need to prioritize the effective resourcing of preventive measures. From the theoretical assessment, it is realized that a 97% effective preventive measure and a 3% protective measure relative to the overall security system interaction processes will contribute to annulling the insider malicious act. A long-run Markov chain will present a steady state which will also contribute to a theoretical representation of the effective nuclear security culture practice at the hypothetical facility. The series of data collected is inputted in a python programme. This provides a platform for flexible alterations during system upgrades or adaptation of practice by similar nuclear facilities. To help sustain and continuously improve upon the implemented system, an introduction of a quantitative concept of maintaining the performance of people, procedures and equipment is required. A requirement of monitoring performance, motivation, and leadership to create organizations that collaborate, innovate and produce consistently superior outcomes. A key aspect of sustainability involves maintenance and testing programmes to enhance the physical protection systems which coordinate harmoniously with other components of the security system.

## REFERENCES

1. Objective and Essential Elements of a State's Nuclear Security Regime: Nuclear Security Fundamentals. – Vienna: IAEA Nuclear Security Series, 2013. – №. 20. p. – 32.
2. Physical Protection of Nuclear Material and Nuclear Facilities: Implementing Guide in preparation (NST023). – Vienna: IAEA Publishing Section, 2014. – 136 p.
3. Nuclear Security Culture: Implementing Guide. – Vienna: IAEA Nuclear Security Series, 2008. – № 7. – p. 48.
4. Brandon, C.F. (2012). Finite Mathematics - Introduction to Markov Chains. Retrieved 27 November 2019 from <http://www.bcfoltz.com/blog>.
5. The Twenty-Seventh International Training Course on the Physical Protection of Nuclear Facilities and Materials, April 29 - May 18 2018, Albuquerque, New Mexico, Preventive and Protective Measures Against Insider Threat, p. 12.
6. Preventive and Protective Measures against Insider Threats, Implementing Guide, IAEA Nuclear Security. – Vienna: IAEA Series Publishing Section. – 2020. – №. 8-G. – p. 12.



УДК 621.039.546

**SILICON CARBIDE COATINGS ON ZIRCONIUM ALLOY FOR LIGHT WATER REACTOR FUEL  
CLADDING STUDIES**

B.K. Afornu, O.A. Ismail, M.G. Krinitcyn

Scientific Supervisor: Prof. A.M. Lider

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: [afornu@tpu.ru](mailto:afornu@tpu.ru)

**ПОКРЫТИЯ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩЕЙ ОБОЛОЧКИ ЛЕГКОВОДНЫХ РЕАКТОРОВ**

Б.К. Афорну, О.А. Исмаил, М.Г. Криницын

Научный руководитель: профессор, А. М. Лидер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [afornu@tpu.ru](mailto:afornu@tpu.ru)

***Аннотация.** Нанесение покрытий на циркониевые сплавы является перспективным подходом для повышения различных свойств оболочек тепловыделяющих элементов, включая физико-механические свойства, устойчивость к коррозии и снижение радиационных повреждений. В настоящей работе покрытия SiC с толщинами 100, 200 и 300 мкм были осаждены методом селективного лазерного спекания (SLS) на подложки из сплава Zr-INb при мощности лазера 150 Вт. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показала среднюю шероховатость поверхности от 3,5 до 7 мкм. Однородность и небольшая пористость покрытий наблюдается на поперечных шлифах. Анализ фазового состава покрытия выявил образование фаз карбида кремния и оксидов  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $YAlO_3$ . Результаты скретч-тестов показали отсутствие отслоений и высокую адгезию покрытия, однако наблюдались частичные откалывания и поперечные трещины. Полученные результаты указывают на необходимость дальнейших исследований по улучшению пористости поверхностной структуры покрытия и проведения других необходимых испытаний.*

**Introduction.** Since 2011 following the tragic Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, the quest for Accident Tolerant Fuel (ATF) has become extremely essential towards shaping the safety path of future nuclear industries. Though zirconium-based alloys have gained acceptance over decades in the nuclear industry, the submissiveness of zirconium during Loss of Coolant Accident (LOCA) event in which the oxidation response of zirconium at a higher temperature speedily deteriorates in its integrity under such condition calls for the need in enhancing the next generation of cladding materials [1]. One of the approaches in enhancing the fuel cladding tube includes protective coatings on zirconium based alloys. Thin coatings are anticipated to have marginal importance in terms of the thermomechanical properties of zirconium based claddings [2]. Also, these coatings do not exceptionally change the central physics in LWRs [3] but are likely to improve the heat transfer performance of the cladding [4]. Some studies have proven various depositions on zirconium based alloy substrates effective in overcoming oxidation, resisting corrosion and minimizing the vulnerability of grid-to-rod fretting failures.



According to published researches, ATF coating material composition should have at least *Cr*, *Al* or *Si* in order to form one of the protective oxide phases (*Cr*2O3, *Al*2O3, and *Si*O2) in strengthening the underlying material.

Ceramic coatings involving *TiN*, *TiAlN*, *Ti3SiC2*, *Ti2AlC* and *SiC* have been investigated in recent times, however, *SiC* has more outstanding properties than most ceramics. Hence, there is the need to further investigate *SiC* depositions with several 3D printing techniques to compare their various properties in order to make the right choices of factoring cost, time and efficiency of the fabrication methods engaged. Therefore, this study aimed at depositing *SiC* composite coatings on *Zr-1Nb* alloy substrates using the SLS technique, followed by microstructural and scratch adhesion investigations and analysis.

**Research methods.** A sample of dimensions (40 mm × 25 mm × 2 mm) of the E110 (*Zr-1Nb*) alloy substrate was polished and cleaned with acetone on all faces and measured at an average roughness of 0.3 μm with the Hommel tester T1000. The SLS system was equipped with the Ytterbium fiber laser (IPG Photonics, Moscow, Russia) of 1070 nm output wavelength and 500 W maximum power. *SiC* powder (grade: SIKA DENSITEC L, Norway) was used in this research. Deposition of the *SiC* on the substrate was performed at coating thicknesses of 100 μm, 200 μm, and 300 μm, respectively, as indicated in Table 1.

Table 1

Parameters followed in the SLS fabrication

Laser power (W)	Scanning time (μs)	Laser speed (mm/s)	Deposition thickness (μm)			Atmosphere
150	600	25	100	200	300	Air

**Results.** Fig. 1 is a micrograph showing the weakest portions of the coating variants a, b and c corresponding to 100, 200 and 300 μm thick deposition respectively using the TESCAN VEGA3 SEM system. These surfaces were characterized by fewer shallow trenches, coarse-grained structures with few micro-cracks in the 100 μm deposition. It was observed that thicker coatings present more uniformity compared to the 100 μm thick variant. Fig. 2 shows a cross-section of 100 μm thick deposition. It can be observed that about 50 μm coating layers were embedded into the substrate to keep the coating firm into the zirconium substrate. Nano to micro scratch tests were incompatible to the coating due to the higher level of adhesiveness exhibited by the coatings, hence macro-scratch test was carried out involving constant loads of 50 N to 100 N. Fig. 3 shows the scratch paths and its associated features. SEM observations along the coating paths reveal less degradation despite the higher magnitude of load exerted by the diamond stylus during the test. No major spallation was observed but chippings along both sides of the groves. EDS taken along the scratch path shows the presence of some remains of the coating material composition such as *Si*, *O*, *Al*, and substrate material *Zr* being the majority.

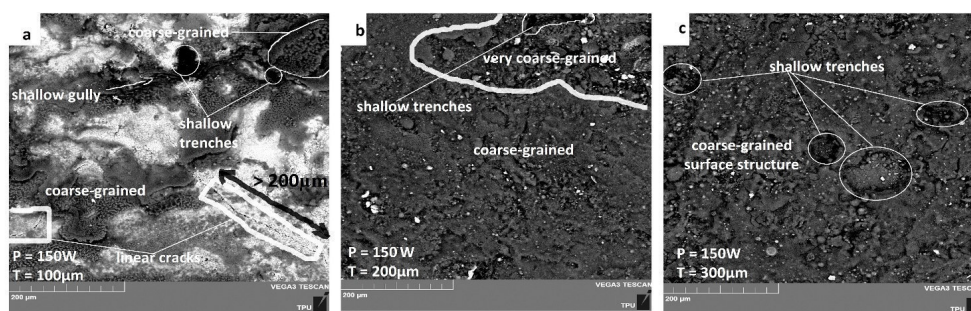


Fig. 1. Micrograph of the surface morphologies of coated samples

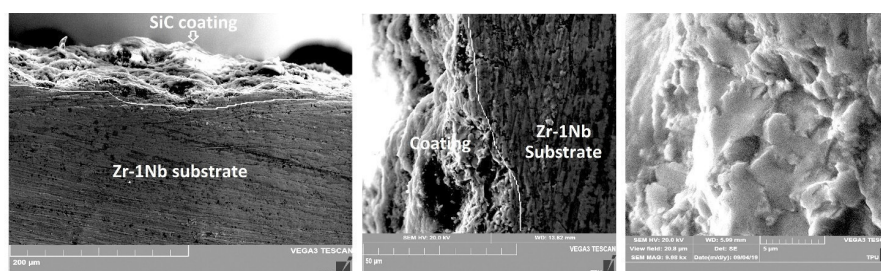


Fig. 2. Micrograph showing the cross-sections through coating and substrate of 100  $\mu\text{m}$  deposition

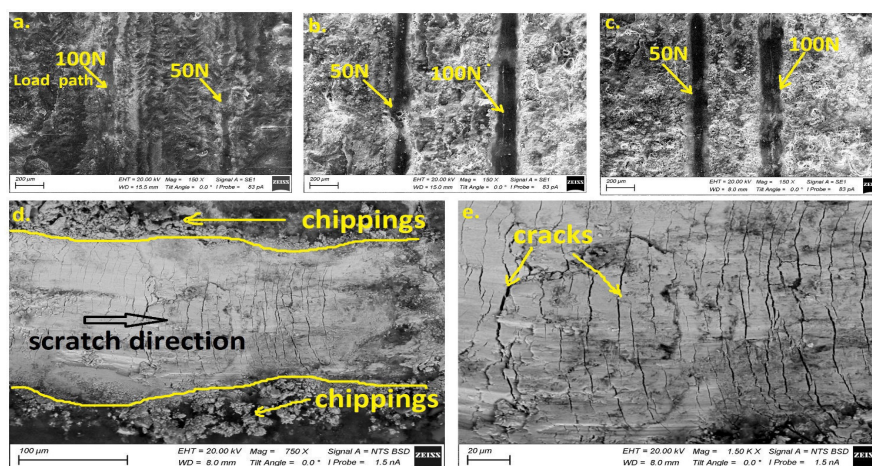


Fig. 3. Scratch paths created by a stylus with constant loads of 50 N and 100 N on (a) 100  $\mu\text{m}$ , (b) 200  $\mu\text{m}$ , (c) 300  $\mu\text{m}$  thick coating specimen, (d) a typical scratch path and its associated features (d, e)

**Conclusion.** *SiC* micro-composites were deposited on *Zr-1Nb* alloy substrates at 100, 200, and 300  $\mu\text{m}$  for cladding material studies. Experimental investigations and analysis involving SEM surface structure, XRD phase composition, EDS elemental composition and scratch adhesion of the coating were carried out to understand the major changes in the coating properties. SEM surface structures reveal coarse grained, shallow trenches in all variants but higher uniformity was achieved in the higher layer thick variants. Uniformity and less porosity are established in the cross-sections as observed at 5  $\mu\text{m}$  magnification. Phase compositions include  $\beta$ -*SiC* (6H), *SiC* (4H), *Si* and essential oxides such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{YAlO}_3$  were recorded in the coating. Macro scratch test results show fewer deteriorating effects when observed at a microscale. Finally, results from microstructural features to scratch adhesion details exhibit promising results which guarantee further research in order to absolutely establish the necessary details required.

## REFERENCES

1. Baba M. Fukushima accident: what happened? // Radiation Measurements. – 2013. Vol. 55. – P. 17-21.
2. Lee, Y., Lee, J.I., No, H.C. Mechanical analysis of surface-coated zircaloy cladding // Nuclear engineering and technology. – 2017. Vol. 49(5). – P. 1031-1043.
3. Younker, I., Fratoni, M. Neutronic evaluation of coating and cladding materials for accident tolerant fuels // Progress in Nuclear Energy. – 2016. – Vol. 88. – P. 10-18.
4. Kam, D.H., Lee, J.H., Lee, T., Jeong, Y.H. Critical heat flux for *SiC*-and *Cr*-coated plates under atmospheric condition // Annals of Nuclear Energy. – 2015. – Vol. 76. – P. 335-342.

УДК 621.039.546

**COMPARISON OF THE OXIDATION FEATURES OF E110 ALLOY AND SINTERED SILICON  
CARBIDE ON E110 ALLOY AT 1200 °C IN AIR FOR FUEL CLADDING STUDIES**B.K. Afornu, E.B. Kashkarov, M.S. Syrtanov

Scientific Supervisor: Prof. A.M. Lider

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave. 30, 634050

E-mail: [afornu@tpu.ru](mailto:afornu@tpu.ru)**СРАВНЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Э110 И СПЛАВА Э110 °C  
ПОКРЫТИЕМ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ 1200 °C НА ВОЗДУХЕ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
В ОБОЛОЧКАХ ТЕЛОВЫДЕЛЯЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ**Б.К. Афорну, Е.Б. Кашкаров, М.С. Сыртланов

Научный руководитель: профессор, А.М. Лидер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [afornu@tpu.ru](mailto:afornu@tpu.ru)

**Аннотация.** Защитные покрытия предназначены для снижения окисления при экстремальных температурных условиях реактора. Данное исследование включает нанесение покрытия SiC на подложке Э110 (Zr-1Nb) в атмосфере воздуха и аргона методом селективного лазерного спекания (SLS). Испытание на высокотемпературное окисление проводили на образцах при температуре 1200 °C на воздухе в течение 600 секунд. Масса, полученная после испытания на высокотемпературное окисление, была рассчитана как 34,6 мг/см<sup>2</sup>, 31,1 мг/см<sup>2</sup> и 22,8 мг/см<sup>2</sup> для непокрытого образца сплава, Э110 с покрытием SiC- Э110, спеченного на воздухе, и с покрытием SiC- Э110, спеченного в атмосфере аргона соответственно. Рентгеноструктурные фазовые исследования показывают образование более 90% ZrO<sub>2</sub> на сплаве Э110 без покрытия. SiO<sub>2</sub> и YAlO<sub>3</sub> составляли более 50% оксидов, образующихся на поверхности образцов, покрытых спеканием порошка SiC, после испытания на высокотемпературное окисление. Таким образом, покрытие SiC на циркониевом сплаве может играть значительную роль в снижении окисления, особенно в покрытиях, наносимых в инертной среде. Полученные результаты можно рассматривать как задел для дальнейших исследований представляемых покрытий для защиты оболочек ядерного топлива.

**Introduction.** Selective Laser Sintering (SLS) is an Additive manufacturing (AM) 3D printing technology which is rapidly gaining applications in various fields [1]. This application comprises ceramics for fuels as well as structural components of nuclear reactors [2]. A typical advantage of selective laser sintering includes rapid prototyping and manufacturing objects of complex geometries. SiC materials, such as monoliths and composites, are promising materials for nuclear fuel cladding for LWRs and advanced reactors, components of fuel particles and pellets for reactor core structural components in fission reactors, including functional structures for fusion reactors [3]. Those applications depend on the central properties of SiC, such as excellent strength at higher temperatures, chemical inertness, comparatively low neutron absorption, and its stability to

neutron irradiation up to high doses. The ability of *SiC* resistance to high-temperature as well as high-radiation environment proves *SiC* a candidate material for cladding fuels in light water reactors [4]. *SiC* remains intact even at temperatures beyond 1500 °C [5] and also parasitically captures fewer neutrons when compared to zircaloy as well as possessing very low activation [6].

Protective coating on zirconium alloys has been a second choice proposed approach to enhancing Accident Tolerant Fuel (ATF) cladding concept [7]. The aim of this study is to investigate sintered *SiC* on *Zr-INb* alloy substrate under high temperature oxidation in air atmosphere in order to compare the oxidation behavior of sintering performed in air and argon SLS chamber.

**Research methods.** *Zr-INb* (E110) substrates of dimensions (20mm x 20mm x 2mm) were polished and wiped with an acetone filled cloth. An SLS system (IPG Photonics, Moscow, Russia) equipped with *Yb* fiber of output wavelength and maximum laser power of 1070 nm and 500 W respectively was used. This was then followed by sintering *SiC* (SIKA DENSITEC L) micro composite with minor phases including *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* and *Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* onto the *Zr-INb* alloy. The Fig. 1 and Table 1 represent the SLS system used and parameters followed in the deposition process respectively.

Table 1

SLS coating parameters

Samples	Laser power (W)	Scanning time (μs)	Laser speed (mm/s)	Coating thickness (μm)	SLS Chamber Atmosphere
b, c / d, e	125	500	25	200	Air/Ar

The sample 1 and sample 2 involve sintering of *SiC* on both sides of the substrates under air and *Ar* atmosphere respectively. After the sintering, each sample was cut into two parts and each from a sample was drilled through for flexible fixing into the furnace. The furnace was heated to the temperature of 1200 °C which was accompanied by placing the samples into the heated furnace for 600 s and quenched after that in air. X-Ray Diffraction (XRD) phase composition was investigated with XRD 7000 diffractometer maxima (Shimadzu, Kyoto, Japan) along with the Sleeve+ program. Qualitative and quantitative analyses were done with the Crystallographica Search-Match and PowderCell24 together with PDF-4+ database respectively.

**Results.** Table 2 and Fig. 1 represent the results obtained after High Temperature Oxidation (HT-Ox) tests and the macrographs of the individual samples before and after the HT-Ox tests.

Table 2

Results of samples on mass-gain after HT-Ox test results

Samples	Description	Sintering atmosphere	HT-Ox	Mass distribution				
				Before (g)	After HT-Ox (g)	Δm (g)	Mass gain (mg/cm <sup>2</sup> )	PΔm, %
a	E110 alloy	-	oxidized	2,5110	2,6910	0,1800	34,62	7,17
b	SiC - E110 substrate	Air	oxidized	2,4719	2,6416	0,1697	31,19	6,87
c		Air						
d		Argon	oxidized	2,4894	2,6132	0,1238	22,75	4,97
e		Argon	-	-	-	-	-	-



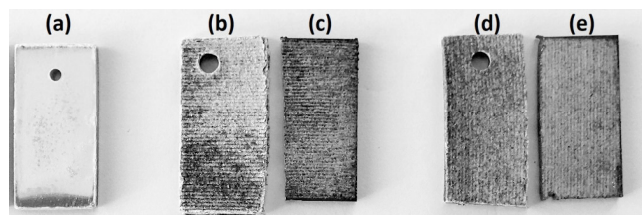


Fig. 1. Macrograph of samples; (a) Zr-1Nb substrate, (b) SiC – Zr-1Nb [air] and (d) SiC – Zr-1Nb [argon] oxidized at 1200 °C for 600 s, Un-oxidized samples (c & e)

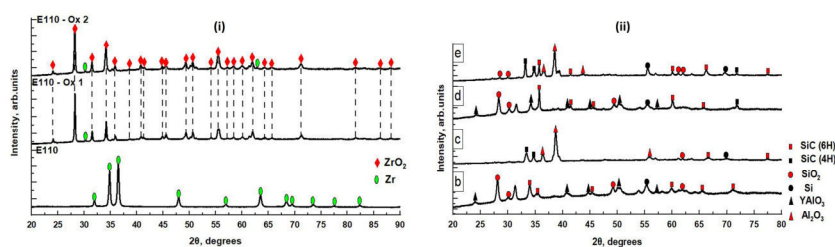


Fig. 2. XRD phase composition of samples: (i) Oxidized E110-alloy (sample a) (ii) Sample b, c, d, & e as described and indicated in Table 2 and Fig 1 respectively

**Conclusion.** SiC micro-composites were deposited on E110 alloy substrates and investigated under a high temperature oxidation environment in the air at 1200 °C for fuel cladding material studies. Experimental measurement of mass gain and XRD phase content analysis were conducted to study the behavior of the coating performed under air and argon atmosphere. The calculated mass gained and percentage mass change ( $P\Delta m$ ) after the HT-Ox test was calculated to be 34,62 mg/cm<sup>2</sup> (7,17%), 31,19 mg/cm<sup>2</sup> (6,87%) and 22,75 mg/cm<sup>2</sup> (4,97%) for bare E110 alloy, SiC-E110 sintered in air and argon SLS chamber respectively. XRD phase qualitative analysis reveals the formation of ZrO<sub>2</sub> above 90 % of the surface to sub-surface of the bare E110 alloy. Also, SiO<sub>2</sub>, YAlO<sub>3</sub> became the main oxides yielding above 50 % and the remaining being SiC phases on the surface to sub-surface after HT-Ox test. The low outcomes of mass gained coupled with little changes in the dimensions of the SiC sintered sample fabricated in the SLS inert environment after HT-Ox proves optimistic and hence recommended for further research.

## REFERENCES

1. Attaran, M. The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing // Business Horizons. – 2017. – V. 60(5). – P. 677-688.
2. Terrani, K., Jolly, B., & Trammell, M. 3D printing of high-purity silicon carbide // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – V. 103(3). – P. 1575-1581.
3. Huang, Y., Tillack, M.S., & Ghoniem, N.M. Tungsten monoblock concepts for the Fusion Nuclear Science Facility (FNSF) first wall and divertor // Fusion Engineering and Design. – 2018. – V. 135. – P. 346-355.
4. Ahn, K. Comparison of silicon carbide and zircaloy4 cladding during LBLOCA // Massachusetts Institute of Technology Department of Nuclear Science and Engineering. – 2006. – P. 1-20.
5. Younker, I., & Fratoni, M. Neutronic evaluation of coating and cladding materials for accident tolerant fuels // Progress in Nuclear Energy. – 2016. – V. 88. – P. 10-18.
6. Snead, L. L., Nozawa, T., Katoh, Y., Byun, T. S., Kondo, S., & Petti, D. A. Handbook of SiC properties for fuel performance modeling // Journal of nuclear materials. 2007. – V. 371(1-3). – P. 329-377.
7. Yang, H.Y.; Zhang, R.Q.; Peng, X.M.; Wang, M.L. Research progress regarding surface coating of zirconium alloy cladding // Surf. Technol. – 2017. – V.46. – P. 69-77.

УДК 621.0:539.1

**PRELIMINARY STUDY OF APPLYING SPECTRAL SHIFT CONTROL METHOD  
FOR VVER-1000 FUEL ASSEMBLY BENCHMARK**

T. Elzayat<sup>2</sup>, Y.B. Chertkov<sup>1</sup>, O. Ashraf<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Y.B. Chertkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

<sup>2</sup>Ain Shams University, Faculty of Education, Physics Department, Cairo 11341, Egypt

E-mail: [elzayattarek@yahoo.com](mailto:elzayattarek@yahoo.com)

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СИСТЕМЫ СПЕКТРАЛЬНОГО  
РЕГУЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ТВС РЕАКТОРА ВВЭР-1000**

Т. Элзаят<sup>2</sup>, Ю.Б. Чертков<sup>1</sup>, О. Ашраф<sup>2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Ю.Б.Чертков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Айн-Шамс Университет, факультет образования, кафедра физики, Каир 11341, Египет

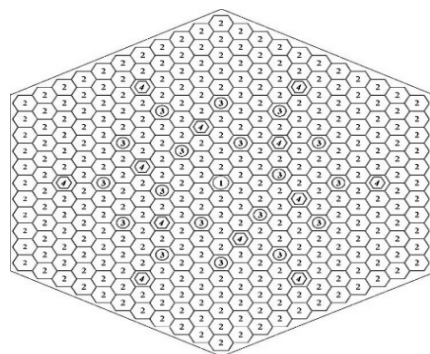
E-mail: [elzayattarek@yahoo.com](mailto:elzayattarek@yahoo.com)

**Аннотация.** Повышение топливных характеристик ядерных реакторов за счет применения концепции управления спектральным сдвигом (SSC) вместо традиционных методов, основанных на поглощении, является многообещающим подходом к снижению стоимости топливного цикла и увеличению использования топливных ресурсов ( $U$ ,  $P_u$ ). В данной работе было проведено исследование применения химического метода SSC для модели топливной сборки ВВЭР-1000 с низкообогащенным ураном, в которой контроль реактивности осуществляется путем изменения доли  $D_2O$  относительно легководного замедлителя ( $D_2O/H_2O$ ), и сравнение с поглощающими материалами, в которых содержится 600 ppm  $H_3BO_3$  и 4,0 мас.%  $Gd_2O_3$ .

**Introduction.** For the sake of decreasing the fuel cost and saving fuel resources, significant approaches have been suggested to improve fuel performance in nuclear reactors. One of these approaches relies on using spectral shifting control methods (SSC) rather than conventional poison methods for reactor control. In the chemical SSC method, the reactivity control is carried out by varying the heavy water concentration in a light water moderator ( $D_2O/H_2O$ ). In the current paper, we have investigated the chemical SSC method for the OECD benchmark model of VVER-1000 with a low enriched uranium fuel assembly. we also compared the SSC method to the standard poison-controlled reactivity method given in the OECD benchmark model. Reactivity conditions ( $k_{inf}$ ), conversion ratio, and the effect of burnable poisons were evaluated during fuel burnup at different molecular ratios of  $D_2O/H_2O$ . The results obtained by Monte-Carlo code Serpent-2 were compared with benchmark mean (BM) values presented in the benchmark specification report.

**Research methods.** The present analysis of applying the chemical SSC concept for the OECD benchmark model [1] is carried out using a Monte Carlo code Serpent-2 [2] with version 2.1.31 based on ENDF/B-VII nuclear data library. The results have been obtained by simulating 25000 neutrons distributed over 500 cycles with skipping

the first 50 cycles. Fig. 1 represents the benchmark model of low enriched uranium (LEU) fuel assembly that has been investigated in this work by the chemical SSC method. According to [1], the LEU fuel assembly has hexagonal geometry with 331 hexagonal unit cells. The elementary cells types included: one central tube, 18 guide tubes, and 312 fuel pins (300 of them with enrichment 3.7 wt.%  $^{235}\text{U}$  and 12 burnable absorber pins with enrichment of 3.6 wt.%  $^{235}\text{U}$  and 4.0 wt.%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ). The lattice pitch among the fuel rods and fuel assemblies is 1.275 cm and 23.6 cm respectively. The clad and structural materials are composed of a *Zr-Nb* alloy.

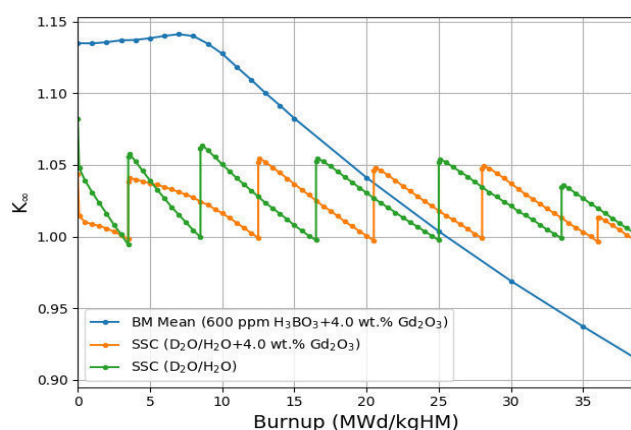


Cell types:

1. Central tube cell
2. Fuel cell (3.7 wt.%  $^{235}\text{U}$ )
3. Guide tube cell
4. Fuel gadolinium cell (3.6 wt.%  $^{235}\text{U}$  with 4.0 wt.%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )

Fig.1. Benchmark LEU assembly configuration

Burnup calculations have been studied at operating poisoned state conditions. the fuel has been depleted at a constant power density of  $108 \text{ MW/m}^3$  up to a burnup of  $40 \text{ MWD/kgHM}$ . the equilibrium concentrations of  $^{135}\text{Xe}$  and  $^{149}\text{Sm}$  was considered. The fuel temperature equals 1027K and the temperature of non-fuel materials equals 575K. the gadolinium effect during heavy water regulation has been investigated by considering two different study cases of the chemical SSC method. the first case included the presence of 12 burnable absorber pins ( $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} + 4.0 \text{ wt.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3$ ). whereas in the second case, the regulation process does not incorporate any burnable poisons in the fuel assembly. In the first case of the chemical SSC method, the six values of  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  which have taken during the adjustment process were: 65%, 55%, 42%, 27%, 8%, and 0%. Whereas, in the second case, the molecular ratios of  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  have taken: 73 %, 63 %, 50%, 35%, 16%, and 0% during fuel cycle.

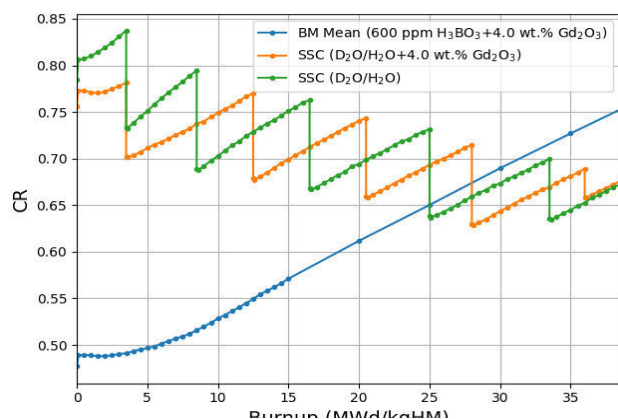


*multiplication Factor*

*p*

**Results.** Fig. 2 and Fig. 3 represent the variation of infinite multiplication factor and the conversion ratio for both cases of the SSC method at different six molecular ratios of  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  relative to benchmark mean (BM) model. As shown in Fig. 2 for both cases of the SSC method, the fuel burnup reached up a value of  $40 \text{ MWd/KgHM}$  compared to  $25 \text{ MWd/KgHM}$  in the benchmark model. As a result of improving the utilizing of excess neutrons during the fuel burnup compared to the benchmark model. As can be seen in Fig. 3, the conversion ratio

reached up about 0.83 larger than the value that has gotten in the benchmark case (0.47) at the beginning of the cycle.



io variation during

It is found in the first case of the SSC method that the presence of 12 burnable absorber pins could save the  $D_2O$  quantity during the adjustment process without influence the obtained discharge burnup. As a result, it could reduce the capital cost of the SSC method.

**Conclusion.** The chemical spectral shift control (SSC) is a promising approach to reduce the fuel cycle cost and improve the utilization of fuel resources in nuclear reactors. According to the obtained results in the present analysis, the chemical SSC method has the potential to suppress the excess

reactivity of fresh fuel, increase the reactor conversion ratio and improve discharge burnup during one batch fuel cycle scheme. Hence, this will make it more applicable for core pattern load to employ a smaller number of batches scheme (i.e., reducing the downtime for refueling thereby raising the capacity factor). On the contrary, according to poison reactivity control methods, this approach of a small number of batches would require incorporating high soluble boron concentrations (with concerns about its positive moderator temperature coefficient) as well as an additional amount of burnable absorbers to control the excess reactivity. Consequently, it would lead to reducing the conversion ratio and further increase in fuel enrichment requirements [3].

## REFERENCES

1. Kalugin M. et al. A VVER-1000 LEU and MOX Assembly Computational Benchmark // NEA/NSC/DOC10. – 2020. – p. 156.
2. Leppänen, J. Serpent-a Continuous-energy Monte Carlo Reactor Physics Burnup Calculation Code // VTT Technical Research Centre of Finland. 2013
3. Matzie, R.A., Sider, F.M. Evaluation of Spectral Shift Controlled Reactors Operating on the Uranium Fuel Cycle. – Electric Power Research Institute: EPRI NP-1156, 1979. – V.11(11). – p. 257.



УДК 621.0:539.546

**NON-DESTRUCTIVE EVALUATION OF SINTERED SILICON CARBIDE ON ZIRCONIUM ALLOY  
USING IMMERSION ULTRASOUND TECHNIQUE**M.G. Elhaddad, B.K. Afornu, H.G. Peh

Scientific Supervisor: Prof. A.M. Lider

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: [elhaddad@tpu.ru](mailto:elhaddad@tpu.ru)**НЕРАЗРУШАЮЩАЯ ОЦЕНКА СПЕЧЕННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ЦИРКОНИЕВОМ  
СПЛАВЕ МЕТОДОМ ИММЕРСИОННОГО УЛЬТРАЗВУКА**М.Г. Эльхаддад, Б. К. Афорну, Пех Хоо Гуан

Научный руководитель: профессор, А.М. Лидер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [elhaddad@tpu.ru](mailto:elhaddad@tpu.ru)

***Аннотация.** Критическое значение высокотемпературных керамических покрытий заключается в их структурной целостности. На целостность, очевидно, влияет наличие дефектов, некоторые из которых могут быть нанесены как покрытия в результате технологических aberrаций, тогда как другие развиваются в процессе эксплуатации. Покрытие на основе циркония является перспективным методом получения аварийно-стойкой топливной оболочки для легководных реакторов. Это исследование было мотивировано тем, чтобы оценить изготовленное покрытие с помощью легкодоступного, экономичного и быстрого подхода к неразрушающему контролю. В данном исследовании распыленный слой SiC был нанесен на подложку из сплава Zr-1Nb методом селективного лазерного спекания, а условия поверхности покрытия измерены с помощью метода иммерсионного ультразвукового контроля. Согласно полученным результатам, ультразвуковая иммерсионная методика может быть использована для контроля SiC-покрытия.*

**Introduction.** Zirconium alloys have gained a long-term application in the nuclear industry [1] due to some unique characteristics including low thermal neutron absorption cross section, high corrosion resistance and appropriate mechanical strength [2]. Ongoing researches on advanced cladding materials such as SiC [3], liquid metal bonded hydride fuel [4], high conductivity metallic fuel, and composite fuels towards the development of future generation cladding components of light water reactors [5]. According to Jin D. et. al, 2016 [6], depositing SiC coats on Zr-alloys demonstrates a promising method to improve corrosion. It is also evident that SiC coatings help to establish good oxidation resistance even at high temperatures, and demonstrate a high level of hardness.

Ceramic coatings may exhibit defects such as discontinuity in the deposition, miss-orientation of columnar structures, porosity, inclusions and infiltration by foreign materials. Whereas stringent quality control may eliminate the majority of these defects as-processed coatings. The others need to be identified by routine destructive and nondestructive testing (NDT) techniques. There are several NDT techniques with their intrinsic advantages and disadvantages.

The ultrasound testing method with C-scan image provides a valuable way to investigate the bulk of a material with sintered silicon carbide coatings [7]. Moreover, the ultrasound testing techniques possess some advantages over the rest in terms of accessibility, sensitivity to planar defects, cost and time effectiveness, higher productivity with no radiation risks. Hence, this paper is aimed to describe the performance of ultrasound testing technique on *SiC* coating.

**Research methods.** *Zr-1%Nb* alloys of dimensions (60 mm × 30 mm × 2 mm) were used as substrates for the coating. Before the deposition process, the substrate surfaces were polished to an average roughness of 0.3 μm using the Hommel Tester T1000 and surfaces rinsed with acetone. Ytterbium fiber laser (IPG Photonics, Moscow, Russia) of 1070 nm output wavelength and Laser power of 125 W was engaged in the fabrication process. Table 1 states the sintering parameters involved in this study. Fig. 1 represents the SLS deposition scheme and the immersion ultrasonic testing system.

Table 1

SLS deposition parameters				
Laser power (W)	Scanning time (μs)	Laser speed (mm/s)	Deposition thickness (μm)	SLS Atmosphere
125	600	25	200	Air/Ar

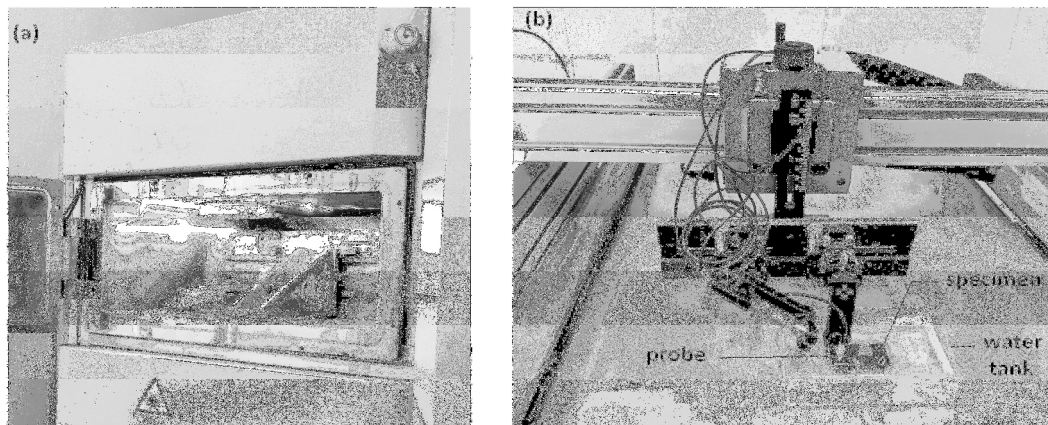


Fig. 1. The setup for SLS fabrication (a) and the immersion ultrasonic testing system (b)

**Results.** The obtained images associated with this study show the ultrasonic amplitude c-scan of the uncoated *Zr-1Nb* substrate (top and bottom sides) and the coated samples (top and reverse sides) which have been sintered in an air/argon environment by the SLS technique. The length and the width of the specimens are represented by X and Y axes respectively and the amplitude of the reflected ultrasonic signal is represented by Z axis. The amplitude does not give quantitative measurements on the thickness, however, it shows changes in surface conditions. For the images in (b, e) and (c, f), the area with a maximum amplitude of about  $3 \times 10^4$  corresponds to uniform surface conditions and the area with irregular surface conditions is characterized by lower values of amplitude. The scanned results of the uncoated *Zr-1Nb* substrate (a) and (d) show uniform distribution of the surface. The scanned results of the reverse side (e) and (f) show a single region with high uniformity resulting from the interface layer between the coating and the substrate surface. However, the scanned results of the coated surfaces of the samples (b) and (c) show the uneven distribution of deposits due to the increase of the average roughness from 0.3 to 6-8 μm of the uncoated to coated *Zr-1Nb* substrate respectively.

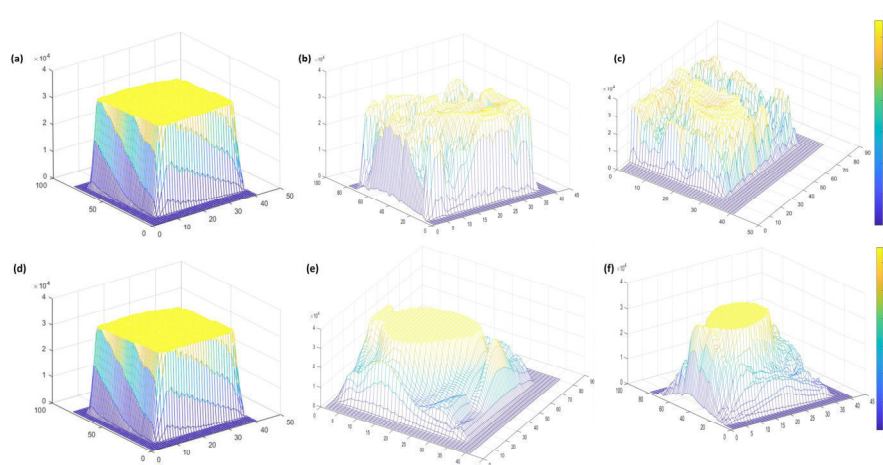


Fig. 2. C-scan ultrasonic immersion tests

**Conclusion.** This paper has described the use of amplitude C-scan measurement with a single transducer. Results were shown for *SiC* coated *Zr-INb* alloy substrate using the immersion ultrasonic testing technique. It was shown that amplitude C-scan is capable of visualizing the surface profile of the specimens. Ultrasonic immersion techniques have the potential to be used for in-service inspection of *SiC* coatings on *Zr* alloy tubes to ensure the structural integrity in this particular design of cladding tubes. Due to the surface conditions of *SiC* coating, surface finishing is required to provide a smooth coating surface in order not to mask indications from the surface defects. Further work will be done to develop a methodology to detect the sub-surface defects, in particular the boundary layer between the *SiC* and the substrate which is important to determine the integrity of the sintering process.

## REFERENCES

1. Lustman B. Zirconium technology—twenty years of evolution. In *Zirconium in the Nuclear Industry* // ASTM International. – 1979. – P. 5-18.
2. Zinkle S.J., Was, G.S. Materials challenges in nuclear energy // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61(3). – P. 735-758.
3. Carpenter, D.M. An assessment of silicon carbide as a cladding material for light water reactors: Submitted to the Department of Nuclear Science and Engineering in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. – Massachusetts Institute of Technology, 2010. – 214 p.
4. Wongsawaeng, D., Jaiyen, S. High-temperature absolute hydrogen desorption kinetics of zirconium hydride under clean and oxidized surface conditions. // *Journal of nuclear materials*. – 2010. – V. 403(1-3). – P. 19-24.
5. Allen, T., Busby, J., Meyer, M., Petti, D. Materials challenges for nuclear systems // *Materials today*. – 2010. V. 13(12). – P. 14-23.
6. Jin, D., Yang, F., Zou, Z., Gu, L., Zhao, X., Guo, F., Xiao, P. A study of the zirconium alloy protection by Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCr coating for nuclear reactor application // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – V. 287. – P. 55-60.
7. Slusark D.M., Demirbas M.V., Portune A., Miller S., Haber R.A., Brennan R., Campbell J. Nondestructive Evaluation (NDE) of Sintered Silicon Carbide and Its Correlation to Microstructure and Mechanical Properties // RUTGERS-THE STATE UNIV PISCATAWAY NJ. 2008.

УДК 629.039.58

**ASSESSING SECURITY SYSTEM EFFECTIVENESS USING RISK CALCULATION APPROACH  
FOR A TYPICAL RADIOLOGICAL FACILITY**

M.N.S. Ansah, P.A. Amoah, E.B. Agyekum

Scientific Supervisor: Associate Professor B.P. Stepanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: [michaelansah67@gmail.com](mailto:michaelansah67@gmail.com)

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА  
РАСЧЁТА РИСКА ДЛЯ ТИПОВОГО РАДИОЛОГИЧЕСКОГО ОБЪЕКТА**

М.Н.С. Ансах, П.А. Амоах, Э.Б. Агиекум

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Б.П. Степанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [michaelansah67@gmail.com](mailto:michaelansah67@gmail.com)

***Аннотация.** В статье показано, как можно измерить эффективность безопасности, учитывая затраты, связанные с обеспечением безопасности радиологического центра, и предложены меры повышения безопасности путем использования анализа рисков. Продолжается развитие ядерных технологий и областей применения ядерных и радиоактивных материалов. Это развитие связано с потенциальным риском злонамеренного использования радиоактивных материалов, поэтому важно обеспечить физическую защиту ядерных объектов, чтобы противостоять этим угрозам и использовать атомную энергию в мирных целях. Эффективность систем безопасности, установленных на объекте, можно оценить путем анализа рисков, связанных с объектом.*

**Introduction.** The significance of physical protection to humans and the environment as a whole can not be overlooked since it affects every aspect of life including socio-economic structure of a state and organizations [1]. Physical protection systems are established to prevent, deter and or mitigate loss of treasured assets such as property or life [2]. In the presence of such threats, people have learned to develop measures to safeguard themselves and their properties over time [1]. Physical Protection System (PPS) integrates people, measures, and equipment to provide security for assets or nuclear-related facilities against theft, sabotage or other malicious attacks. The end result of these malicious actions may be theft of radioactive material, sabotage at the radiological facility (fire, destruction, flooding, accident, etc.). The IAEA promotes the idea for all governments to take measures to ensure that effective national control systems operated within their jurisdictions in order to ensure the existence of effective national control systems for the protection of radioactive sources [3]. Hospitals use radioactive materials for treatment of their patients such as teletherapy and thus, in specially built devices, high-energy and high-activity sources are used to deliver radiation doses in a controlled way. This paper presents a modeled hypothetical radiological facility and the

possible paths that can be used by adversaries to sabotage the facility. The efficiency of the security systems at this facility is assessed by making the risk analysis.

**Materials and methods.** For an adversary to target or sabotage a facility, they consider different vulnerable paths and select the most vulnerable with the most maximum consequence. The most vulnerable route selected by the adversary also has the lowest cost of intrusion. Defense effectiveness for a specific material presented in the radiological facility can be determined as:

$$E(\text{asset}) = \text{Min} [C(\text{Path}_1), C(\text{Path}_2), \dots, C(\text{Path}_n)] \quad (1)$$

Equation (2) below can be used to measure the risk value for a designed security system based on the risk concept of the security system suggested by Hicks:

$$\text{Risk} = P(A) * P(r) * C \quad (2)$$

where  $P(A)$  is the probability of an attack on a facility holding nuclear or radioactive material, which can be assessed by experts.  $P(r)$  is the probability of a successful attack.  $P(r)$  describes the protection effectiveness of the security system provided at the facility. The concept can be explained as; higher the protection effectiveness, the lower the possibility of successful attack  $P(r)$ .  $C$  is considered to be a consequence. The whole relation can be mathematically represented as:

$$E(\text{asset}) = \log \frac{1}{P(r)} \quad (3)$$

Taking into account a facility with a number of safe properties (i.e., radioactive and nuclear materials), the risk of the security system provided can be determined as:

$$\text{Risk} = \sum_{i=1}^n \left( P(A)_i * \frac{1}{e^{E(\text{asset}_i)}} * C_i \right) \quad (4)$$

where  $E(\text{asset}_i)$  is the protection effectiveness value of asset  $i$ ,  $P(A)_i$  is the probability of an attack for asset  $i$ , it can be measured as the annual rate of occurrence of an attack,  $i$   $C$  is the value of the protection  $\text{asset}_i$  [4].

**Results.** The above equations were used to calculate the risks associated with the modeled hypothetical facility described below. The facility has an X-ray machine and a blood irradiator which uses  $^{137}\text{Cs}$  radioactive sources for treatment. An adversary intends to sabotage the radiological facility through certain paths. The risk associated with the two targets or assets with regards to the set parameters was calculated as  $1.7 \times 10^4$  and  $1.8 \times 10^4$ .

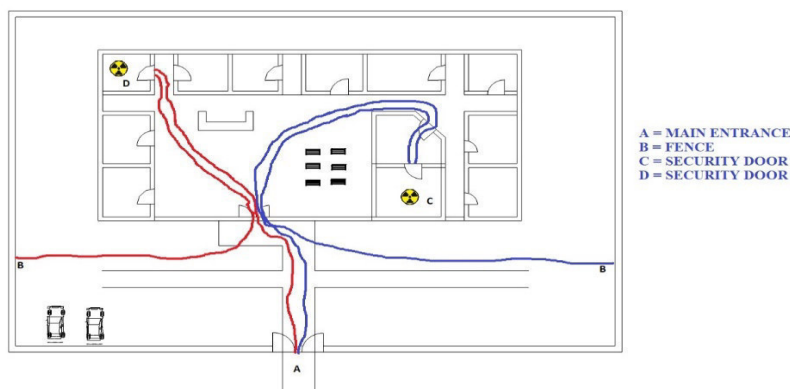


Fig.1. Schematic diagram of the radiological facility with adversary paths



**Improvement strategies for protection.** By using certain techniques, attempts are made to efficiently reduce the risk of radiological facility protection systems. This was achieved by improving on the factors of the protection units in order to improve their effectiveness. Assuming that the cost of the methods used is 1000 dollars for each target, we use the previous equations to measure the efficacy and risk of the target. Table 1 presents the measured effectiveness of the units following the tactics applied. Both assets are likely to have the same  $P(A) = 0.65$  for a potential attack on the facility.

Table 1

*Values for calculating the risk of each asset after the applied tactics*

Parameter	Target 1	Target 2
$E(\text{asset}_i)$	1.4906	1.4225
$P(A)_i$	0.65	0.65
$C_i$	101,000	101,000
$\text{Risk}_i$	$1.6 \times 10^4$	$1.7 \times 10^4$

**Conclusion.** The total risk of the facility security system before improvement tactics with regards to the two targets was calculated as  $3.5 \times 10^4$ . With respect to the two targets, the overall risk of the facility protection system after the improvements was estimated as  $3.3 \times 10^4$ . The risk associated with the radiological facility was decreased by  $2.0 \times 10^4$  following the tactics applied, which indicates that the reliability of the protection mechanism given for the hypothetical radiological facility has been enhanced. When this analysis is properly applied to a radiological facility, it may help in making a vital decision when securing a radiological facility.

## REFERENCES

1. Omotoso O., Aderinto A.A.. Assessing the Performance of Corporate Private Security Organizations in Crime Prevention in Lagos State, Nigeria [Electronic version] // Journal of Physical Security. – 2012. – Vol.6:1. – P. 73-90.
2. Graves G.H Analytical foundations of physical security system assessment // Ph.D. Thesis, Texas A&M University: College Station, TX, USA, 2006. – P. 1-80.
3. The safety of radiation sources and the security of radioactive materials: 42nd IAEA General Conference (1998) Resolutions. – France, 1998.
4. Jingjing D., Ruimin H., Jun C. & Qing C. Benefit-cost analysis of security systems for multiple protected assets based on information entropy // Entropy journal. – 2012. – Vol. 14. – P. 571-580.

УДК 621.039.51

**SUPERMC NEUTRON SIMULATION — BURNUP OF DIFFERENT COMPOSITION AND  
DISTRIBUTION OF BURNABLE POISONS IN VVER-1000 REACTOR**Y.B. Xu, S.V. Bedenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.V. Bedenko

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: [512685424@qq.com](mailto:512685424@qq.com)**ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАДОЛИНИЙ СОДЕРЖАЩИХ ТВЭЛОВ РЕАКТОРА ВВЭР-  
1000 НА ВЫГОРАНИЕ.**

Ю. Сюй, С. В. Беденко

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С. В. Беденко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [512685424@qq.com](mailto:512685424@qq.com)

**Аннотация.** Различный состав и пространственное распределение выгорающих поглотителей по-разному влияют на размножающие и теплофизические свойства реактора. В работе создана расчетная 3D модель ТВС реактора с выгорающими поглотителями. В качестве выгорающих поглотителей используются традиционно-применяемые  $Gd_2O_3$ -содержащие твэлы и твэлы с  $AmO_2$ . Проведенные расчеты позволили исследовать нейтронно-физические свойства реактора и нивелировать, возникающие оффеты энерговыделения в переходных режимах эксплуатации.

**Introduction.** In a light water reactor (LWR), burnable poisons (BPs) are usually added in a number of fuel rods of several assemblies for controlling excess reactivity in the early burnup stage of the fresh fuel. As a result, excess reactivity is reduced and power distribution in the core is flattened to avoid a high power peaking factor at fresh fuel assemblies.

In this study, five different fuel consumption situations were analyzed and compared. The size and value of the fuel assembly and the fuel rod cladding are exactly the same, the difference is in the composition and distribution of the burnable poison. In a fuel assembly, there are only 18 fuel rods containing burnable poisons, and the remaining 300 fuel rods are pure  $UO_2$  and 12 guide tubes. The  $UO_2$  enrichment in all fuel rods is 3.7%, only the  $AmO_2$  homogeneous model  $UO_2$  enrichment is 4.95%.

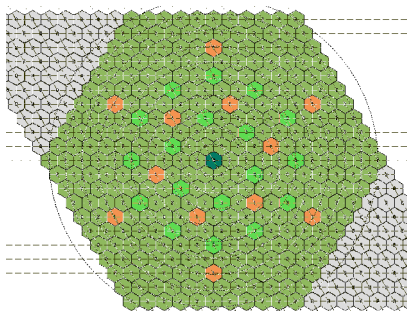


Fig. 1. Cross-sectional view of fuel assembly

The five groups are: homogeneous model 1 ( $UO_2$  95% + homogeneous  $Gd_2O_3$  5%); heterogeneous model 1 ( $UO_2$  95% + heterogeneous  $Gd_2O_3$  5%); heterogeneous model 2 ( $UO_2$  95% + heterogeneous  $Gd_2O_3$  5%); homogeneous model 2 ( $UO_2$  95% Enrichment + 5%  $AmO_2$ ); pure  $UO_2$  (no burnable poison).

In this study, SuperMC (Monte Carlo simulation software) was used for neutron simulation to obtain the burn up results of VVER-1000 reactor [1-4].

**Research methods.** Let's compare the difference between the 5 types of fuel rods in their cross-sections.

1. Homogeneous  $Gd_2O_3$  model 1 ( $UO_2$  95% + homogeneous  $Gd_2O_3$  5%)

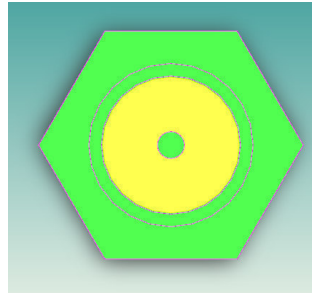


Fig. 2. Cross section of the fuel rod , the yellow part is the homogenous mixture of  $Gd_2O_3$  powder and 3.7%  $UO_2$

2. Heterogeneous  $Gd_2O_3$  model 1 ( $UO_2$  95% + heterogeneous  $Gd_2O_3$  5%)

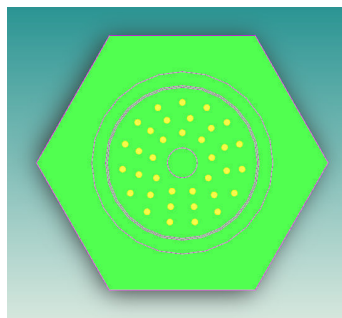


Fig. 3.  $Gd_2O_3$  part

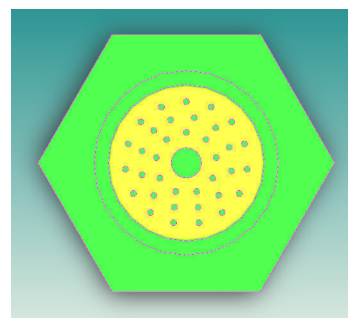


Fig. 4.  $UO_2$  part

The first doping method of  $Gd_2O_3$  is that 36  $Gd_2O_3$  cylinders with a length of 300 cm and a diameter of 0.015009 cm are embedded in 3.7%  $UO_2$  fuel, and the total volume is 7.643 cm<sup>3</sup>.

3. Heterogeneous  $Gd_2O_3$  model 2 ( $UO_2$  95% + heterogeneous  $Gd_2O_3$  5%)

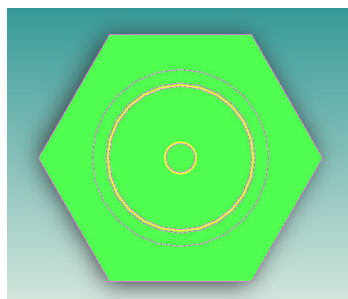


Fig. 5.  $Gd_2O_3$  part

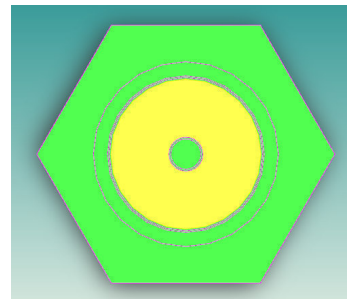


Fig. 6.  $UO_2$  part

The second doping method of  $Gd_2O_3$  is that  $Gd_2O_3$  is transformed into two cylinders and the 3.7%  $UO_2$  fuel is wrapped in them. The length of the cylinder is 300 cm, the wall thickness of the cylinder is 0.00336 cm, and the total volume is 7.646 cm<sup>3</sup>.

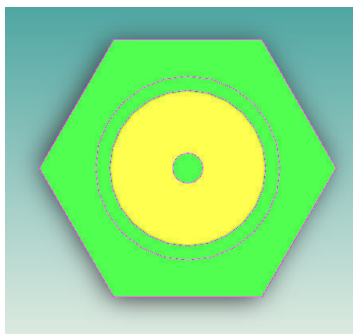
4. Homogeneous  $AmO_2$  model 2 ( $UO_2$  95% Enrichment + 5%  $AmO_2$ ) and Pure  $UO_2$  (no burnable poison)

Fig. 7. Cross section of the fuel rod, the yellow part is Pure 3.7%  $UO_2$   
 $AmO_2$  powder

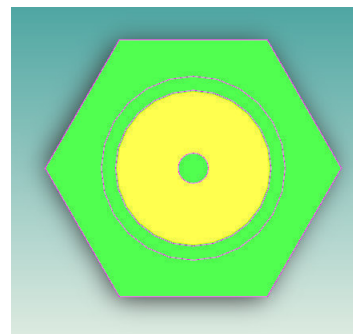


Fig. 8. Cross section of the fuel rod, the part is the homogenous mixture of  
and 4.95%  $UO_2$

**Results.** The  $keff$  value of the burnup result is shown in Fig. 9. :

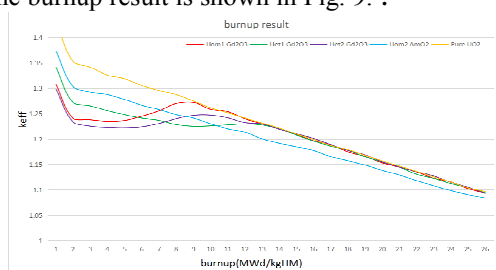


Fig. 9. Comparison of  $keff$  in 5 groups

**Conclusion.** As there is no burnable poison, pure  $UO_2$  has the highest initial  $keff$  value, but it drops quickly over time. Comparing the two combustible poisons,  $Gd_2O_3$  and  $AmO_2$ , their  $keff$  curve has a flat period in the beginning due to the effect of neutron absorption, and then the  $keff$  begins to decrease with the consumption of  $Gd$  and  $Am$ . It can be seen that the  $keff$  curve of  $Gd_2O_3$  has a longer flattening time, indicating that  $Gd_2O_3$  is more effective as a burnable poison. It can be used to absorb large initial delayed reactivity, deepen the burn up and flatten the distribution of neutron fluence rate.

Comparing the three sets of models of Hom1, Het1 and Het2, it can be seen that when combustible poisons are uniformly applied to the inner and outer sides of the fuel pellet in the form of a cylindrical wall, the trend of the burn up  $keff$  curve of Hom1 and Het2 is very close. It shows that these two ways of filling burnable poisons are equivalent and can replace each other.

## REFERENCES

1. Tran, H.-N., et al. Neutronics design of VVER-1000 fuel assembly with burnable poison particles // Nuclear Engineering and Technology. – 2019. – V. 51(7). – P. 1729-1737.
2. Bedenko, S.V., et al. A fuel for generation IV nuclear energy system: Isotopic composition and radiation characteristics // Applied Radiation and Isotopes. –2019. –V. 147. – P. 189-196.
3. Plevaka, et al. Neutron-physical studies of dry storage systems of promising fuel compositions // Bulletin of the Lebedev Physics Institute –2015. –V. –42 (8). – P. 240-243.
4. Shropshire, D.E., et al. Advanced Fuel Cycle Cost Basis // INL/EXT-07-12107 Rev 2. – 2019.

УДК 621.793.6:621.365.52

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА  
МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

И.О. Акимченко, Г.Е. Дубиненко, В.И. Ли

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [akimchenko.igor@gmail.com](mailto:akimchenko.igor@gmail.com)

**SURFACE MODIFICATION OF PRODUCTS BASED ON POLYESTER ETHERKETONE BY HIGH  
FREQUENCY MAGNETRON SPUTTERING**

I.O. Akimchenko, G.E. Dubinenko, V.I. Li

Scientific Supervisor: Associate Professor PhD. S.I. Tverdokhlebov

National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [akimchenko.igor@gmail.com](mailto:akimchenko.igor@gmail.com)

**Abstract.** Calcium phosphate coatings were formed on the surface of glass-fiber-reinforced PEEK by RF-magnetron sputtering to improve the bioactive properties. SEM and AES were carried out to study the morphology and chemical composition of the coatings. The thickness of the coatings was evaluated on a cross-section of the samples using TEM and it was up to  $140 \pm 10$  nm. The AES results showed that coatings contain Ca and P with a Ca/P ratio of 2.27.

**Введение.** Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и наполненные угле- и стекловолокном композиты на его основе обладают высокими эксплуатационными характеристиками: низким удельным весом, хорошими механическими и биосовместимыми свойствами, прозрачностью при рентгеновской визуализации и магнитно-резонансной томографии, поэтому могут использоваться вместо металлов для изготовления ортопедических имплантатах [1]. Кроме того, у материалов на основе ПЭЭК есть большой потенциал для изготовления персонализированных имплантатов с помощью аддитивных технологий, а именно 3D-печати [2, 3].

Основным ограничением ПЭЭК для применения при остеосинтезе является его биоинертность. Следовательно, задача функционализации поверхности с целью улучшения остеокондуктивных свойств имплантатов на основе ПЭЭК является актуальной. Один из подходов к решению этой проблемы – это модифицировать поверхность и объем ПЭЭК биоактивными материалами на основе фосфатов кальция (СаР), например, гидроксиапатитом (ГАП,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). ГАП по химическому составу соответствует неорганической фазе кости, поэтому обладает биоактивными и остеокондуктивными свойствами, может образовывать прямую химическую связь с человеческой костью [4] и широко применяется для регенерации костной ткани [5, 6].

Существует несколько технологий нанесения биоактивных покрытий [7]. Для модифицирования поверхности полимерных материалов биомедицинского применения перспективным является метод высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления ГАП мишени, который обеспечивает возможность формирования покрытий с требуемыми свойствами [8]. Ранее нами этот метод был применен для



формирования биоактивных покрытий на образцы из полиимида, в работе [9] тонкие кальций-фосфатные покрытия формировались методом ВЧ магнетронного распыления на поверхность ПЭЭК. Целью работы было формирование биоактивного покрытия на поверхности композитного материала на основе ПЭЭК, армированного стекловолокном (ПЭЭК-СВ).

**Материалы и методы исследования.** В качестве исходного материала использовался гранулят ПЭЭК, наполненный стекловолокном (30%). Образцы – пластины толщиной 3 мм были изготовлены в Научно-производственной лаборатории "Современные производственные технологии" ТПУ на 3D-принтере композиционных полимерных материалов [10]. Поверхность образцов механически полировалась с помощью абразивной бумаги зернистостью Р 2000 и очищалась в изопропиловом спирте.

Нанесение покрытий осуществлялось методом ВЧ магнетронного распыления прессованной мишени из гидроксиапатита (ГАП) в атмосфере аргона на установке «Катод-1М». Покрытия формировались в течение 1, 3 и 6 часов при рабочей удельной мощности равной  $4,7 \text{ Вт/см}^2$  и рабочем давлении 0,5 Па. Исследования морфологии поверхности проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JCM-6000 (JEOL, Япония). Толщина покрытия оценивалась на поперечном срезе образцов с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 (Tokyo Boeki Ltd., Япония). Анализ элементного состава проводился с помощью атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, Великобритания).

**Результаты и их обсуждение.** На поверхности образцов ПЭЭК-СВ (рис. 1, а) присутствуют включения волокон стекла, поперечный размер которых составляет  $13,6 \pm 0,9 \text{ мкм}$ .

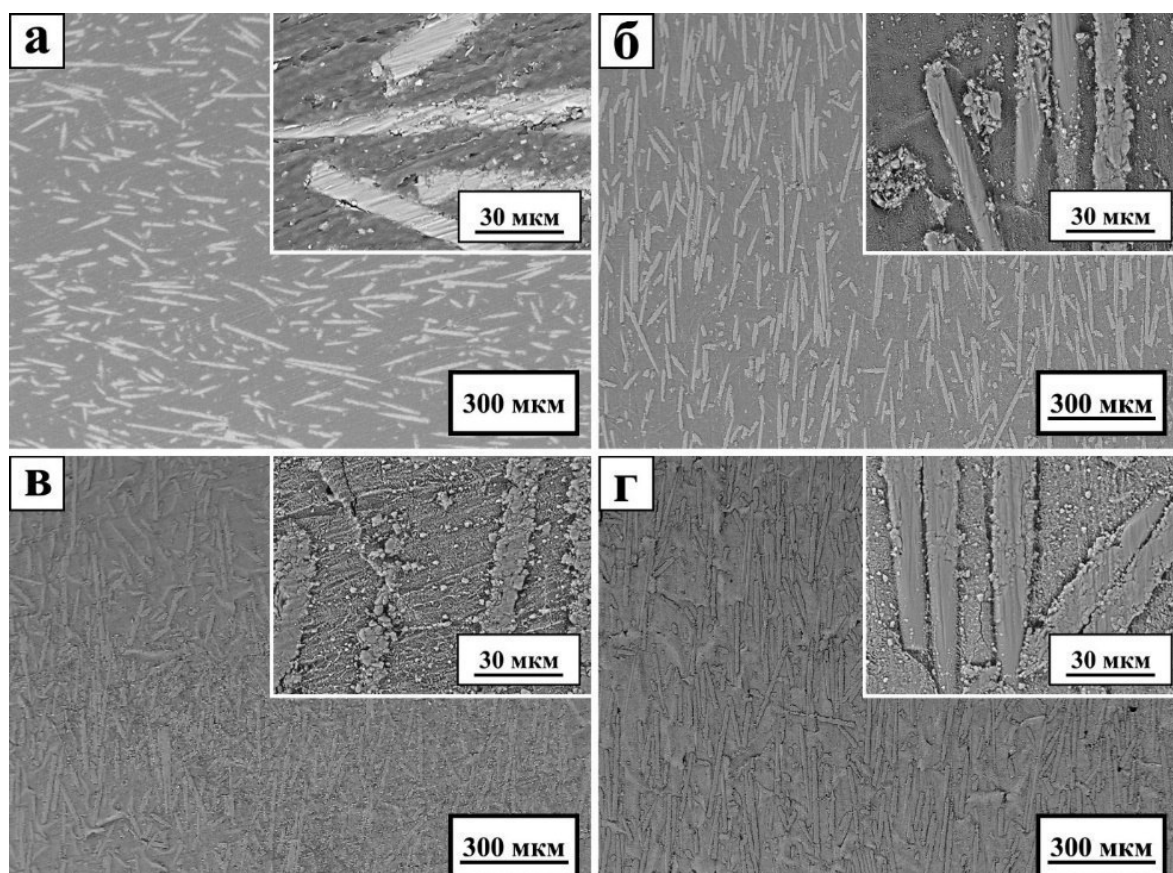


Рис. 1. Морфология поверхности образцов ПЭЭК-СВ: а – исходный образец, покрытия, сформированные при удельной мощности –  $4,7 \text{ Вт/см}^2$  в течение: б – 1 ч., в – 3 ч., г – 6 ч.

При модифицировании поверхность полимера и включения стекловолокна покрываются тонкой кальций-фосфатной пленкой, толщина которой увеличивается с ростом времени модифицирования (рис. 1, б–г). При максимальном времени модифицирования толщина покрытия составляет до  $140 \pm 10$  нм, что соответствует скорости напыления 23 нм/час.

В покрытии по результатам элементного анализа присутствует Са и Р с соотношения Са/Р равным 2,27.

**Заключение.** Показано, что ВЧ-магнетронное распыление ГАП мишени может быть использовано для модифицирования поверхности композита ПЭЭК-СВ путем формирования ультратонких кальций-фосфатных покрытий с соотношения Са/Р равным 2,27 и толщиной до  $140 \pm 10$  нм. При этом с помощью ВЧ-магнетронного распыления, варьируя режимы распыления (состав мишени, время, мощность, рабочий газ), можно контролировать физические и химические свойства формируемых биоактивных покрытий.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berretta S., Evans K.E., Ghita O. Processability of PEEK, a new polymer for High Temperature Laser Sintering (HT-LS) // Eur. Polym. J. Elsevier Ltd. – 2015. – Vol. 68. – P. 243–266.
2. Vaezi M. et al. molecules Characterization of New PEEK/HA Composites with 3D HA Network Fabricated by Extrusion Freeforming // mdpi.com. MDPI AG. – 2016. – Vol. 21., № 6. – 687 p.
3. Milazzo M. et al. REVIEW www.afm-journal.de Additive Manufacturing Approaches for Hydroxyapatite-Reinforced Composites // Wiley Online Libr. Wiley-VCH Verlag. – 2019. – Vol. 29., № 35. – P. 1903055.
4. STORRIE H., STUPP S. Cellular response to zinc-containing organoapatite: An in vitro study of proliferation, alkaline phosphatase activity and biomineralization // Biomaterials. Elsevier BV. – 2005. – Vol. 26, № 27. – P. 5492–5499.
5. Biedrzycka A., Skwarek E., Urban M. Hydroxyapatite with magnetic core: Synthesis methods, properties, adsorption and medical applications // Adv. Colloid Interface Sci. Elsevier BV. – 2021. – Vol. 291. – P. 102401.
6. Du M. et al. Recent advances in biomedical engineering of nano-hydroxyapatite including dentistry, cancer treatment and bone repair // Compos. Part B Eng. Elsevier BV. – 2021. – Vol. 215. – P. 108790.
7. Roy S. Functionally graded coatings on biomaterials: a critical review // Materials Today Chemistry. Elsevier Ltd. – 2020. – Vol. 18. – P. 100375.
8. Tverdokhlebov S.I. et al. Research of the surface properties of the thermoplastic copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene modified with radio-frequency magnetron sputtering for medical application // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V. – 2012. – Vol. 263. – P. 187–194.
9. Hussain S. et al. The Surface Characterisation of Polyetheretherketone (PEEK) Modified via the Direct Sputter Deposition of Calcium Phosphate Thin Films // Coatings. MDPI AG. – 2020. – Vol. 10., № 11. – P. 1088.
10. Юркина В.А., Батрагин А.В., Клименов В.А. Отработка технологии трехмерной печати полимерным композиционнымматериалом и исследование свойств после воздействия космических факторов // Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий: сборник тезисов V Всероссийского научного семинара, 5-6 декабря 2019, Томск. — Томск : Изд-во ТПУ, 2019. – С. 102-103.

УДК 669.018.25 539.219 539.25

**ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАННОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ  
СТАЛИ ЭП-823 ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**К.В. Алмаева

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.Ю. Литовченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [kseni\\_ya\\_almaeva@mail.ru](mailto:kseni_ya_almaeva@mail.ru)**FEATURES OF THE DEFORMED MICROSTRUCTURE OF FERRITIC-MARTENSITIC STEEL EP-  
823 AFTER HIGH-TEMPERATURE THERMOMECHANICAL TREATMENT**K.V. Almaeva

Scientific Supervisor: Docent, Dr. I.Yu. Litovchenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [kseni\\_ya\\_almaeva@mail.ru](mailto:kseni_ya_almaeva@mail.ru)

**Abstract.** *The features of the microstructure of 12% chromium ferritic-martensitic steel EP-823 near the neck region of samples deformed by tension at  $T = -70$ – $-40$  °C,  $T = 20$  °C and in the temperature range close to the operating temperatures of a nuclear reactor  $T = 650$ – $720$  °C after high – temperature thermomechanical treatment (HTMT) are investigated. It is shown that at  $T = -70$  °C,  $-40$  °C and  $20$  °C plastic deformation leads to curvature and fragmentation of martensitic lamellae and formation of new low-angle boundaries. Deformation near the operating temperature range contributes to the development of dynamic polygonization, recrystallization and an increase in the density and sizes of carbide particles.*

**Введение.** В качестве одного из конструкционных материалов для тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) новых ядерных и термоядерных реакторов планируется использовать 9-12% хромистые ферритно-мартенситные стали [1, 2]. В связи с условиями эксплуатации ТВЭЛов, основной задачей при изучении сталей такого класса является исследование высокотемпературных ( $T = 650$ – $720$  °C) механических свойств. В ферритно-мартенситных сталях при температурах  $T = -70$  –  $-40$  °C наблюдается вязко-хрупкий переход. При облучении он может сдвигаться в область «положительных» температур, что определяет необходимость изучения низкотемпературных свойств ферритно-мартенситных сталей. Высокотемпературные термомеханические обработки (ВТМО) являются одним из способов модификации микроструктуры сталей с целью повышения их механических свойств [1, 2]. Показана перспективность применения ВТМО для повышения прочностных свойств ферритно-мартенситной стали ЭК-181 [2].

В настоящей работе представлены результаты исследований особенностей деформированной микроструктуры ферритно-мартенситной стали ЭП-823 (Fe-12Cr-Mo-W-Si-V-W-Nb) после ВТМО вблизи области шейки при температурах растяжения:  $T = -70$  °C,  $-40$  °C,  $20$  °C,  $650$  °C,  $720$  °C.

**Экспериментальная часть.** Исследована жаропрочная 12%-ная хромистая ферритно-мартенситная сталь ЭП-823 после высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО). Элементный состав стали представлен в таблице 1. ВТМО состояла из нагрева  $T = 1100$  °C, выдержки 1

час, горячей пластической деформации прокаткой до величины  $\epsilon \approx 50\%$  и последующей закалки в воду. После деформации проводили отпуск при  $T = 720^\circ\text{C}$ , 1 ч. Механические испытания на растяжение при отрицательных температурах проводили в смеси жидкого азота и этилового спирта, при комнатной температуре – на воздухе, при температурах  $T = (650 - 720^\circ\text{C})$  – в вакууме  $\approx 2.7 \cdot 10^{-3}$  Па на испытательной машине типа «Поляни». Образцы для испытаний были подготовлены в форме двойных лопаток с размерами рабочей части  $13 \times 2 \times 1$  мм.

Таблица 1

Элементный состав стали ЭП-823 (вес. %, основа Fe)

C	Cr	Mn	Mo	Nb	V	W	Ni	N	Si	Ce	Ti	B	Al
0.14	11.56	0.58	0.74	0.40	0.34	0.68	0.68	0.03	1.09	0.10	0.01	0.006	0.02

Структурные исследования проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Philips CM12 при ускоряющем напряжении 120 кВ. Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии были приготовлены с использованием фокусированной ионно-лучевой системы Hitachi FB-2100.

**Результаты.** В работе [3] показано, что интервале температур, указанном выше, в стали ЭП-823 наблюдается повышение прочностных свойств после ВТМО относительно традиционной термической обработки (закалка+отпуск  $720^\circ\text{C}$ , 3 ч.).

Исследования особенностей микроструктуры стали вблизи области шейки после растяжения показали, что при  $T = -70^\circ\text{C}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  наблюдается искривление мартенситных ламелей и их фрагментация с образованием новых малоугловых границ (рис. 1 а). О наличии малоугловых границ свидетельствуют множественные азимутальные разориентировки на дифракционной картине (рис. 1 б). Помимо матричных рефлексов на электронограмме наблюдаются рефлексы частиц  $M_{23}C_6$ .

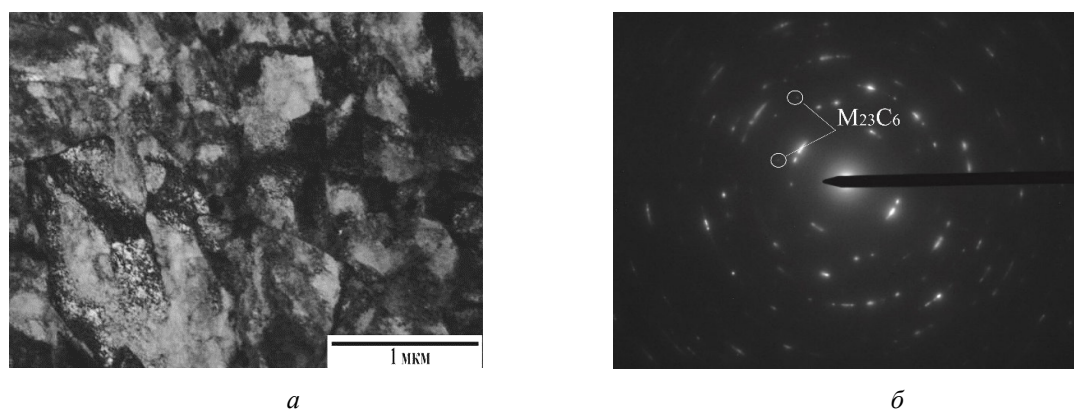


Рис. 1. Микроструктура стали ЭП-823 вблизи области шейки при  $T = -70^\circ\text{C}$ : а – светлопольное изображение; б – соответствующая микродифракционная картина

При повышении температуры деформации до  $T = 650-720^\circ\text{C}$  вблизи области шейки в структуре наблюдается развитие динамической полигонизации, рекристаллизации, а также изменения в карбидной подсистеме. Мартенситные ламели трансформируются в более равноосные фрагменты с мало- и высокоугловыми границами разориентации. В отдельных фрагментах наблюдается высокая плотность дислокаций, которые закреплены мелкодисперсными частицами типа MX (где М – V, Nb, X – C, N). Размеры грубодисперсных частиц  $M_{23}C_6$  в области шейки увеличиваются по сравнению с таковыми в



недеформированном состоянии (рис. 2 а, б). Повышение температуры деформации до 720 °С приводит к более интенсивному развитию динамической полигонизации и рекристаллизации с образованием практически равноосных зерен (субзерен).

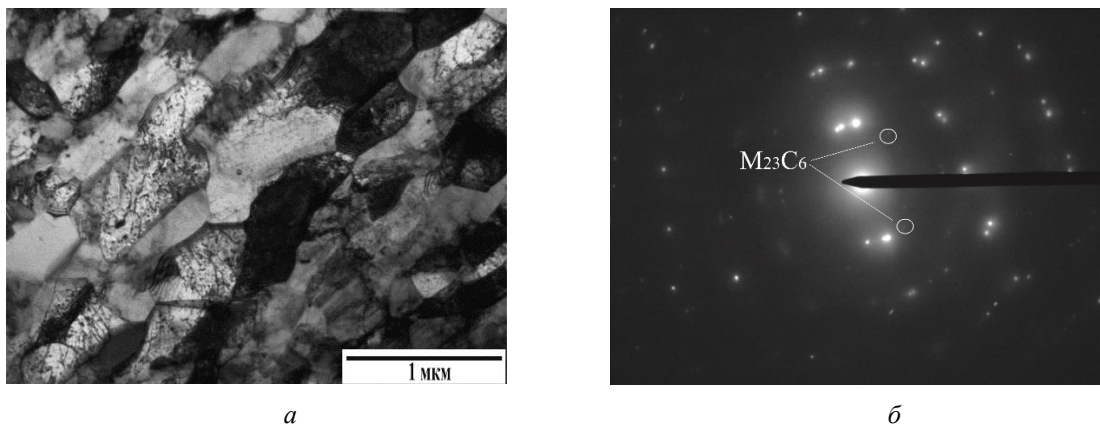


Рис. 2. Микроструктура стали ЭП-823 вблизи области шейки при  $T=650$  °С: а – светопольное изображение; б – соответствующая микродифракционная картина

**Закключение.** Показано, что вблизи области шейки образцов, деформированных растяжением образцов стали ЭП-823 при  $T=-70$ ,  $-40$  °С и  $20$  °С пластическая деформация приводит к искривлению и фрагментации мартенситных ламелей, а также образованию новых малоугловых границ. Пластическая деформация вблизи интервала рабочих температур способствует развитию процессов динамической полигонизации, рекристаллизации и увеличению плотности и размеров карбидных частиц.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-38-90139\_аспиранты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klueh R.L., A.T. Nelson. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – № 371. – P. 37-52.
2. Полехина Н.А. и др. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки в аустенитной области на микроструктуру и механические свойства малоактивируемой 12%-ной хромистой ферритно-мартенситной стали ЭК-181. // ЖТФ. – 2017. – Т. 87, вып. 5. – С. 716-721.
3. Алмаева К.В., Литовченко И.Ю., Полехина Н.А. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на микроструктуру, механические свойства и особенности разрушения ферритно-мартенситной стали ЭП-823 // Известия ВУЗов. Физика. – 2020. – Т. 63., №5. – С. 85-89.



УДК: 621.7.044

**ОСОБЕННОСТИ ИЗНОСА ИНСТРУМЕНТА, ИЗГОТОВЛЕННОГО ИЗ ЖАРОПРОЧНОГО  
СПЛАВА ЖС6У, ПРИ ОБРАБОТКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ТЕХНИЧЕСКИ  
ЧИСТОГО ТИТАНА**

А.И. Амиров, А.А. Елисеев

Научный руководитель: д.т.н. Е.А. Колубаев

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

E-mail: [amirov@ispms.tsc.ru](mailto:amirov@ispms.tsc.ru)

**WEAR OF ZHS6U NICKEL SUPERALLOY TOOL IN FRICTION STIR PROCESING ON  
COMMERCIALLY PURE TITANIUM**

A.I. Amirov, A.A. Eliseev

Dr. E.A. Kolubaev

Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634021

E-mail: [amirov@ispms.tsc.ru](mailto:amirov@ispms.tsc.ru)

**Abstract.** Investigation of the wear of zhs6u nickel superalloy tool in the method of friction stir welding has been carried out. The results of the research show that the tool had been stirred more than 2.5 meters of material, before it wears. However, the highest wear of the tool is observed at the area of crossover of pin to shoulders, which becomes the reason of macrodefects formation in the processed material.

**Введение.** Сварка трением с перемешиванием (СТП) – это хорошо зарекомендованная, высокоэффективная сварочная технология, которая даёт возможность производить высококачественные швы с превосходными эксплуатационными свойствами, благодаря чему имеет высокий промышленный потенциал. Такая сварка чаще используется в авиакосмической отрасли для сварки алюминиевых сплавов [1]. На данный момент имеются множество исследований по применению данного метода к титановым сплавам, хотя имеются ряд проблем, наибольшей из которых является быстрый износ инструмента [2].

Учитывая суровые рабочие условия, сварочный инструмент для сварки трением с перемешиванием обычно изготавливаются из тугоплавких материалов, включая сплавы на основе вольфрама, на основе кобальта, на основе молибдена и на основе поликристаллического нитрида бора. Недавние исследования [3] показали возможность применения жаропрочного сплава ЖС6У на основе никеля в качестве материала инструмента, однако в ней не рассматривался износ инструмента. На практике ЖС6У успешно используется для изготовления лопаток турбин, работающих при повышенных температурных и механических нагрузках с 60-х годов прошлого века. Здесь будут показаны результаты исследования износа инструмента и влияние его на шов СТП титанового сплава. Так как сварка трением с перемешиванием и обработка трением с перемешиванием являются родственными процессами [4], а в технологии процессов имеются отличия лишь в подготовке свариваемых листов, в данном исследовании использовалась обработка трением с перемешиванием (ОТП).

**Экспериментальная часть.** В качестве обрабатываемого материала для исследования износа инструмента являлся технически чистый титан BT1-0 толщиной 2,5 мм. При обработке использовался постоянный режим, описанный в работе [3] как наиболее оптимальный. Поэтому усилие инструмента при внедрении и в процессе сварки составляло 800 кг, скорость сварки была равна 180 мм/мин, скорость вращения инструмента в процессе сварки составляла 950 об/мин.. Для исследования макроструктуры сварных швов изготавливались поперечные полированные и травленные металлографические шлифы. Шлифы изделий из сплава BT1-0 травил в растворе плавиковой кислоты 2% в течение 2 минут с последующим промыванием в 40% азотной кислоте. Структура инструмента выявлялась при помощи реагента 8g CuSO<sub>4</sub>, 40 ml HCl, 40 ml H<sub>2</sub>O. Металлографические исследования выполнялись на лазерном конфокальном сканирующем микроскопе Olympus LEXT OLS 4100. Элементный анализ изучали при помощи растрового электронного микроскопа LEO EVO 50.

**Результаты.** Визуально поверхность трения инструмента равномерно покрыта слоем окисленного титана, оставшегося после обработки. В процессе ОТП первыми изнашиваются кромки штифта и плеч. Штифт инструмента постепенно переходит из формы конуса в форму, близкую к цилиндру. Также на инструменте образуется выемка в области основания штифта. Визуально изнашивание инструмента по ходу обработки происходит равномерно. После 1105 мм обработки штифт ещё сохраняет свою конусность, при этом выемки в районе перехода штифта и плеч отсутствуют.

Результат сравнительного анализа геометрии инструмента в разрезе по осевому сечению до начала ОТП и после 2755 мм обработки показал, что наибольшему износу подверглись плечи в области основания штифта, где глубина выемки достигала 1 мм. Износ плеч на краях был незначительным – в среднем 0,25 мм. Высота штифта сохранилась. Данный характер изнашивания имеет ряд опасностей. Так, например, уменьшение диаметра основания штифта может приводить к недостаточному тепловыделению в виду уменьшения скорости трения и недостаточному перемешиванию. Кроме того, при изнашивании плеч высота штифта не изменяется, из-за чего увеличивается погружение в материал, в результате чего штифт может достигать подложки. Это может привести к привариванию к подложке и занесение в зону перемешивания материала из подложки.

Полученные металлографические изображения инструмента и исходного материала ЖС6У показали, что их структура представлена колониями дендритов  $\gamma$  фазы. В основном по границам колоний в виде контрастных светлых объектов находятся карбиды, характерные для сплава. Колонии дендритов, как в основном материале, так и в инструменте после обработки стремятся к равноосной форме. Хотя после теплового воздействия при ОТП элементы структуры выросли. Расстояния между осями дендритов 1 порядка, а также осями 2 порядка увеличились примерно в 3 раза. Что характерно, структура изменилась равномерно по всему объему инструмента. Однако, близко к поверхности трения не наблюдается изменения размеров колоний, расстояния между осями или увеличения количества карбидов. Величина слоя титана налипшего в процессе ОТП составляет 30-80 мкм.

Под качеством обработки подразумевается структура обработанного материала и его механические свойства. Были получены металлографические изображения материала ОТП в поперечном сечении на различных участках обработки: через 5 мм, 560 мм и 2755 мм, которые показали, что на всех участках обработки общий вид шва и характерный вид структурных зон у всех образцов одинаков. В структуре соединения выделяются 2 зоны: зона перемешивания (ЗП), которая состоит из фрагментированных рекристаллизованных зерен титанового сплава, и зона термомеханического влияния

(ЗТМВ), за которой находится основной металл. Зона термического влияния, обычно находящаяся между основным материалом и ЗТМВ, в титановых сплавах часто отсутствует или не выявляется. ЗТМВ при СТП/ОТП титановых сплавов относительно узкая по сравнению с соединениями других материалов. Толщина ЗТМВ в среднем около 0,25 мм. Расположение структурных зон симметрично относительно оси соединения. Форма структурных зон на разных участках обработанного материала отличается незначительно. Площадь поперечного сечения зоны перемешивания с износом инструмента постоянно уменьшаются. В первом образце она составляла 11,11 мм<sup>2</sup>, а в последнем – 8,03 мм<sup>2</sup>. Это связано с тем, что в процессе изнашивания инструмента происходит уменьшение диаметра штифта инструмента.

Результаты механических испытаний на статистическое растяжение зоны перемешивания образцов показали, что предел прочности обработанного материала возрастает на ≈25 % относительно исходного сплава ВТ1-0, у которого предельная прочность была 350 МПа. В процессе износа инструмента предельная прочность образцов падала и после 2700 мм от начала использования инструмента составила 375 МПа, что выше прочности исходного материала на ≈7 %. Значительное уменьшение прочности наблюдается после 500 мм обработки – при появлении первых макродефектов. Затем резкое снижение прочности после 2300 мм обработки также соответствует значительному увеличению объёма несплошностей. Уменьшение прочности связано, прежде всего, с ростом количества дефектов по мере износа инструмента, так как формоизменение штифта является причиной недостаточного прогрева и неоптимальному перемешиванию материала. Несмотря на превышение прочности исходного материала, полученный результат не является удовлетворительным, из-за наличия макродефектов, которые делают соединение нестабильным в условиях усталостного нагружения.

**Заключение.** Исследована долговечность инструмента из сплава ЖС6У при ОТП технически чистого титана и влияние его износа на качество шва. Инструмент обработал 2755 мм титана без разрушения. Обнаружено, что наиболее сильному износу подвергается область основания штифта, который терял конусность, а в плечах возникла выемка глубиной 1 мм. Обнаружено, что в результате перегрева инструмента при обработке произошла рекристаллизация сплава ЖС6У. Износ инструмента привел к изменению макроструктуры обработанного материала. По мере изнашивания уменьшалась ЗП и увеличивались макродефекты. В целом, сплав ЖС6У оказался пригодным для СТП/ОТП титана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90187

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishra, R.S., Ma, Z.Y. Friction stir welding and processing // Materials Science and Engineering R: Reports. – 2005. – Vol. 50, iss.1-2. – P.1–78.
2. Wu, L.H., Wang, D., Xiao, B.L., & Ma, Z.Y. Tool wear and its effect on microstructure and properties of friction stir processed Ti–6Al–4V // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – Vol. 146, iss. . – P.512–522.
3. Amirov, A.I., Eliseev, A. A., Rubtsov, V.E., & Utyaganova, V.R. Butt friction stir welding of commercially pure titanium by the tool from a heat-resistant nickel alloy // Proceedings of the international conference on advanced materials with hierarchical structure for new technologies and reliable structures. – 2019. – Vol. 2167. – P.020016.
4. Mironov, S., Sato, Y. S., & Kokawa, H. Friction-stir welding and processing of Ti-6Al-4V titanium alloy: A review // Journal of Materials Science & Technology. – 2018. – Vol.34, iss.1. – P.58–72.

УДК 539, 538.91

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЖИМА ОБРАТНО-ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ  
ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ТРОЙНОГО СПЛАВА TiNiMo**С.Г. Аникеев, Н.В. Артюхова, О. Мамазакиров

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Э. Гюнтер

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: Anikeev\_sergey@mail.ru

**THE USE OF BACKSCATTERED ELECTRONS TO STUDY STRUCTURAL FEATURES THE  
COMPLEX COMPOSITION OF THE TiNiMo-BASED ALLOY**S.G. Anikeev, N.V. Artyukhova, O. Mamazakirov

Scientific adviser: professor, doctor of technical sciences V.E. Gunther

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050

E-mail: Anikeev\_sergey@mail.ru

**Abstract.** *The present study is devoted to the study of the complex phase composition of the material based on the Ti – Ni – Mo ternary powder system by scanning electron microscopy in backscattered electrons mode. Sintering of the Ti – Ni – Mo ternary powder system with different concentrations of Mo additives makes it possible to obtain a material with a complex phase-chemical composition:  $\alpha$ -,  $\beta$ -Ti,  $Ti_2Ni$ ,  $Ti_4Ni_2O$ ,  $TiNi$ ,  $TiNi_3$ ,  $Ti_3Ni_4$ ,  $Ti_2Ni_3$ ,  $\gamma$ -Ni, Mo ( $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$ -phases),  $MoNi$  ( $\delta$ ),  $MoNi_3$  ( $\gamma$ ),  $MoNi_4$  ( $\beta$ ). Various phase products of transformation in the system under study, obtained by scanning electron microscopy in the mode of backscattered electrons, are presented.*

**Введение.** Сплавы на основе никелида титана используются в медицине и технике при создании различных устройств за счет уникальных физических свойств интерметаллида TiNi. Известно, что использование различных легирующих добавок позволяет регулировать свойства сплава в широком интервале значений. В зависимости от числа компонентов сплавы разделяют на двухкомпонентные (двойные, или бинарные) и многокомпонентные (три и более элемента). При реакционном спекании тройной системы Ti–Ni–Mo компоненты, входящие в сплав, взаимодействуют друг с другом как в твердом, так и в жидком состоянии. В жидком состоянии компоненты могут образовывать жидкие растворы с неограниченной или ограниченной растворимостью друг в друге или обладать полной нерастворимостью.

Исследования в области создания пористых материалов на основе реакционной порошковой системы обозначенного состава не проводились ранее, а имеются лишь исследования двойных систем на основе сплавов TiNi, TiMo, MoNi [1, 2]. Известно, что сплав TiNi является одним из эталонных материалов медицинского назначения для создания имплантатов. Сплавы на основе двойной системы Ti–Mo, также используются в имплантологии – сплав Ti85Mo15 предназначен для применений в ортопедии, травматологии, сердечно-сосудистой хирургии и являются сертифицированным по стандарту ASTM F2066 [3]. Материал в однофазном  $\beta$ -состоянии имеет самый низкий модуль упругости (около 80 ГПа), но основной недостаток материала заключается в недостаточном уровне предела прочности.

Традиционные методы повышения прочности псевдо- $\beta$ -титановых сплавов термической или термомеханической обработкой, включающей прокатку или волочение в сочетании со старением, обычно приводят к снижению пластичности, неизбежному повышению модуля упругости за счет выделения вторых фаз, а также к формированию острой текстуры и, как следствие, сильной анизотропии свойств. Сплавы на никелевой основе применяют для электротехнических целей, а также в качестве кислотостойких, жаростойких и жаропрочных материалов. Сплав Ni с добавлением молибдена, а также хрома и вольфрама носит общее название Hastelloy, которое обозначает группу сплавов на основе никеля, имеющих высокую стойкость к коррозии.

Спекание тройной порошковой системы Ti–Ni–Mo с различной концентрацией добавки Mo позволяет получать материал со сложным фазово-химическим составом:  $\alpha$ -,  $\beta$ -Ti,  $Ti_2Ni$ ,  $Ti_4Ni_2O$ ,  $TiNi$ ,  $TiNi_3$ ,  $Ti_3Ni_4$ ,  $Ti_2Ni_3$ ,  $\gamma$ -Ni, Mo ( $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$ -фазы),  $MoNi(\delta)$ ,  $MoNi_3(\gamma)$ ,  $MoNi_4(\beta)$ . Существует проблема идентификации конкретной фазы при исследовании методом растровой микроскопии. Совместный метод исследования структуры материала в режиме обратно-отраженных электронов и энергодисперсионного микроанализа позволит решить задачу изучения структурных особенностей полученных материалов на основе качественного и количественного анализа с построением двумерной картины структуры металлографического образца с различными оттенками серого цвета (распределением химических элементов в фазах) и определением их химического состава. Наиболее темные участки соответствуют либо поре (фаза пустоты), либо фазе с минимальным количеством электронов на внешней орбитали. В рассматриваемой системе Ti–Ni–Mo таковой фазой является обогащенное по титану соединение  $Ti_2Ni$ , напротив светлые участки соответствуют фазе на основе Ni, а самые светлые – Mo. Таким образом, настоящее исследование посвящено изучению сложного фазового состава материала на основе тройной порошковой системы Ti–Ni–Mo методом растровой электронной микроскопии в режиме обратно-отраженных электронов.

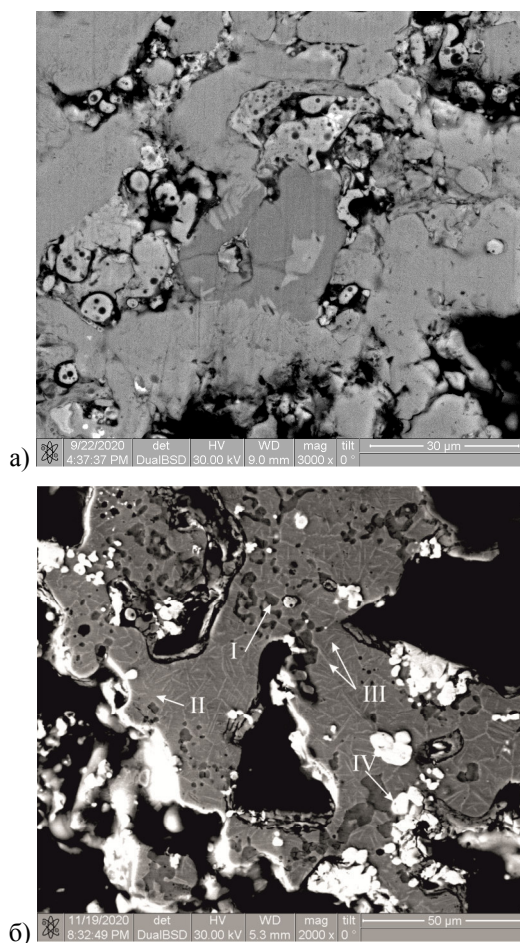
**Экспериментальная часть.** Получены экспериментальные пористые сплавы TiNiMo с разной концентрацией добавки молибдена 1 и 15 ат. %. Использованы порошки титана марки ПТЭМ и карбонильного никеля марки ПНК-ОТ4, в качестве добавки молибдена использован порошок марки МПЧ. После реакционного спекания в кварцевых капсулах полученные образцы разрезали методом электроискровой резки и проводили стандартные процедуры пробоподготовки металлографических образцов для исследования их методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа. Исследования методом РЭМ проводились в режиме вторичных и обратно-отраженных электронов.

**Результаты.** Из анализа снимков и данных энергодисперсионного микроанализа в сплаве  $Ti_{49,5}Ni_{49,5}Mo_1$  отмечается наличие легирующей добавки Mo во всех слоях реакционной ячейки. В  $Ti_2Ni$  содержится до 0,11 ат.% Mo, в  $TiNi$  до 0,2 -0,3 ат.% Mo. В составе фазы  $TiNi_3$  и губчатого никеля содержание Mo достигает 1–2 ат. %. Более высокое содержание Mo в фазах  $TiNi_3$  и  $Ni\gamma$  связано с тем что данные фазы формируются на периферии титановой частицы и на базе никелевых частиц и являются смежными с частицами Mo. Наиболее светлые малочисленные области соответствуют чистому Mo. В данном образце в силу малого количества добавки Mo, он выполняет роль примеси замещения и его недостаточно для формирования интерметаллических соединений.

На РЭМ изображении поверхности материала с 15 ат.% Mo отмечается 4 типа контраста (рис. 1, б): наиболее темный  $Ti_2Ni$  (I), серый  $TiNi$  (II), более светлый, чем  $TiNi$  – фазы  $TiNi_3$  и  $Ti_2Ni_3$  (III), и



наиболее светлый – твердые растворы на основе молибденовых частиц (Ti( $\beta$ ), Ni( $\gamma$ ), Mo) (IV). Твердый раствор (Ti( $\beta$ ), Ni( $\gamma$ ), Mo) содержит 70-95 ат.% Mo с близкой долей Ti и Ni.



*Рис. 1. Микроструктура пористого сплава TiNiMo с добавкой 1 ат.% Mo (а) и 15 ат.% Mo (б)*

Работа выполнена при поддержке Совета гранта Президента РФ МК–448.2020.8.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В. Э., Ходоренко В. Н., Чекалкин Т. Л. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск: Изд-во «МИЦ», 2011. – 534 с.
2. Mareci D., Chelariu R., Gordin D. M. et. Al. Effect of Mo content on electrochemical behaviour of TiMo alloys for dental applications // Materials and Corrosion. – 2010. – 61(10). – pp. 829-837.
3. Nag S., Banerjee R., Fraser H. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys // Material Science and Engineering C. – 2005. – 25. – P. 357-362.

УДК 004.942-539.2

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ:  
ВЫБОР ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННОГО ФУНКЦИОНАЛА**

Е.В. Аникина

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. В.П. Бескачко

Южно-Уральский государственный университет (НИУ),

Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, 454080

E-mail: [anikate@inbox.ru](mailto:anikate@inbox.ru)

**SELECTING EXCHANGE-CORRELATION POTENTIAL APPROXIMATION  
FOR MODELLING OF HYDROGEN ADSORPTION ON CARBON NANOTUBES**

E.V. Anikina

Scientific Supervisor: Associate Professor, Dr. Sc. (Physics and Mathematics) V.P. Beskachko

South Ural State University, Russia, Chelyabinsk, Lenin prospekt, 76, 454080

E-mail: [anikate@inbox.ru](mailto:anikate@inbox.ru)

**Abstract.** *We investigated the influence of exchange-correlation potential approximations on the simulation results of hydrogen physisorption on pristine and Li-decorated carbon nanotube (7,7). Both standard (local density and generalized gradient) and dispersion-corrected approximations were considered. We showed that, as expected, local density (LDA) and generalized gradient (GGA) approximations overestimates and underestimates the hydrogen binding energy, respectively. Dispersion-corrected exchange-correlation functions yielded intermediate results. In the case of the Li-decorated tube, the semi-empirical Grimme correction gave binding energies almost identical to the LDA results.*

**Введение.** Углеродные нанотрубки (УНТ) в настоящее время активно изучаются из-за возможных применений в компактных и безопасных твердотельных водородных хранилищах [1]. Из-за большого количества вариантов модификации поверхности УНТ для усиления связи с молекулярным водородом подходящим методом исследования на данном этапе является компьютерное моделирование. В системах «УНТ+H<sub>2</sub>» значимый вклад во взаимодействие молекулярного водорода и углеродной структуры вносит ван-дер-ваальсовое взаимодействие. Это взаимодействие не является локальным, т.к. описывает реакцию электрона в одной области на флуктуацию электронной плотности в другой области, поэтому не может быть корректно описано стандартными приближениями для обменно-корреляционного функционала. Приближение локальной электронной плотности (LDA) дает завышенные энергии связи водорода [2], которые, однако, часто близки к экспериментальным данным [3]. Приближение обобщенных градиентов (GGA), наоборот, недооценивает дисперсионные взаимодействия [2].

Т.к. наиболее значимым вкладом в ван-дер-ваальсовую связь является диполь-дипольное взаимодействие, которое может быть достаточно эффективно описано с помощью потенциала Леннарда-Джонса, на данный момент существуют подходы, позволяющие осуществить моделирование систем с помощью как полуэмпирических поправок [4, 5], так и аналитически выведенных функционалов [6]. В данной работе на примере сорбции водорода на внутренней и внешней поверхностях чистой и

декорированной атомом лития УНТ(7,7) было исследование влияние выбора приближения обменно-корреляционного функционала на энергетические характеристики водородного комплекса.

**Детали моделирования.** Расчетные ячейки содержали 4 элементарных ячейки УНТ(7,7), до одного атома лития и до 4-х молекул водорода (максимальное число атомов в ячейки составило 121). Для всех структур был найден оптимальный параметр трансляции (по минимуму полной энергии). В не периодических направлениях было взято не менее 50 Å вакуума. DFT расчеты с периодическими граничными условиями был проведены с помощью пакета SIESTA [7]. Для оценки энергии адсорбции водорода были использованы стандартные приближения для обменно-корреляционного потенциала, GGA (функционал PBE [8]) и LDA (функционал CA [9]), полуэмпирические поправки Гримме второго поколения DFT-D2 [4] для дисперсионного взаимодействия и аналитический ван-дер-ваальсовый функционал vdW-BH [6] с исправленной обменной частью [10]. Базисные наборы были оптимизированы для всех элементов, входящих в рассматриваемые системы (H, C, Li). С параметром Meshcutoff [7] 360 Рб для GGA вычислений и 210 Рб для LDA и разбиением  $k$ -точек  $1 \times 1 \times 32$  точность вычисления энергии связи составила примерно 10 мэВ. Геометрия оптимизировалась методом сопряженных градиентов.

**Результаты.** Сначала рассмотрим адсорбцию одной молекулы водорода на чистой УНТ(7,7). Энергия связи рассчитывалась по формуле  $E_{\text{bind}} = E_{\text{УНТ}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{УНТ+H}_2} + E_{\text{CP}}$ , где  $E_{\text{УНТ}}$  – полная энергия чистой углеродной нанотрубки,  $E_{\text{H}_2}$  – полная энергия изолированной молекулы водорода,  $E_{\text{УНТ+H}_2}$  – полная энергия нанотрубки с адсорбированной молекулой водорода,  $E_{\text{CP}}$  – поправка Бойса-Бернарди. Результаты расчета  $E_{\text{bind}}$  представлены в табл. 1. Минимальные оценки энергии адсорбции водорода ожидаемо получились в приближении GGA, а максимальные – в приближении LDA. Различные ван-дер-ваальсовые поправки дали значения в интервале между оценками GGA и LDA (причем, как правило, значения энергий адсорбции были ближе к результатам LDA).

Таблица 1

Энергия связи водорода на УНТ(7,7) в разных приближениях для обменно-корреляционного функционала

Приближение	GGA [8]	vdW-BH [6, 10]	DFT-D2 [4]	LDA [9]
Внешняя сорбция				
$E_{\text{bind}}$ , мЭВ	4	43	54	84
Внутренняя сорбция				
$E_{\text{bind}}$ , мЭВ	5	133	95	129

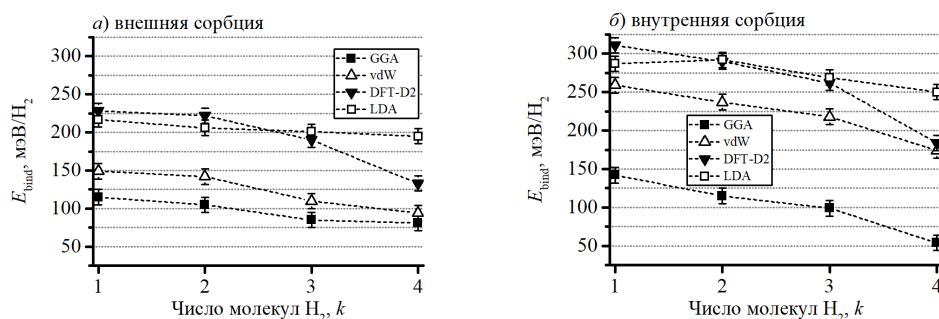


Рис. 1. Энергия связи водорода в комплексе УНТ(7,7)@Li +  $k\text{H}_2$  при а) внешней и б) внутренней сорбции

Рассмотрим теперь адсорбцию нескольких молекул  $\text{H}_2$  на комплексе УНТ@Li. Энергия связи водорода рассчитывалась по формуле  $E_{\text{bind}} = E_{k-1} + E_{\text{H}_2} - E_k + E_{\text{CP}}$ , где  $E_k$  – полная энергия комплекса

УНТ(7,7)@Li с  $k$  адсорбированными молекулами водорода,  $E_{\text{H}_2}$  – энергия молекулы водорода,  $E_{\text{ср}}$  – поправка Бойса-Бернарди. Результаты расчетов представлены на рис. 1.

Для декорированной литием трубки результаты вычисления энергии адсорбции водорода соотносятся с чистой УНТ(7,7): максимальная  $E_{\text{bind}}$  водорода получилась в приближении LDA, минимальная – в приближении GGA. Вычисления с ван-дер-Ваальсовым функционалом дали энергии адсорбции в интервале между GGA и LDA, а оценки  $E_{\text{bind}}$ , полученные с помощью поправок Гримме DFT-D2, при  $k \leq 3$  почти совпадают с LDA.

**Выводы.** В итоге, использовавшиеся ван-дер-ваальсовы поправки действительно дают энергии адсорбции водорода, находящиеся в интервале величин, полученных с помощью GGA и LDA. Соответственно, для быстрой оценки эффективности материала для водородных хранилищ можно провести расчеты с приближениями GGA/LDA. И если результаты заведомо не попадают в желательный интервал (оценки LDA меньше, чем нижний предел интервала, или оценки GGA больше, чем верхний предел), можно сразу отбросить исследуемый материал. А если GGA/LDA результаты попадают в нужный интервал значений – необходимо более тщательная проверка с применением ван-дер-Ваальсовых поправок и оценка температур десорбции. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-42-740002.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xia, Y.D. Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges / Y.D. Xia, Z.X. Yang, Y.Q. Zhu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1, Iss. 33. – P. 9365-9381.
2. Cabria, I. Searching for DFT-based methods that include dispersion interactions to calculate the physisorption of H<sub>2</sub> on benzene and graphene / I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso // *Journal of Chemical Physics*. – 2017. – V. 146, Iss. 21. – P. 214104.
3. Quantum rotation of hydrogen in single-wall carbon nanotubes / C.M. Brown, T. Yildirim, D.A. Neumann *et al.* // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – V. 329, Iss. 3-4. – P. 311-316.
4. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // *Journal of Computational Chemistry*. – 2006. – V. 27, Iss. 15. – P. 1787-1799.
5. Tkatchenko, A. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data / A. Tkatchenko, M. Scheffler // *Physical Review Letters*. – 2009. – V. 102, Iss. 7. – P. 073005.
6. Van der Waals density functional for general geometries / M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder *et al.* // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92, Iss. 24. – P. 246401.
7. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale *et al.* // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – V. 14, Iss. 11. – P. 2745-2779.
8. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77, Iss. 18. – P. 3865-3868.
9. Ceperley, D.M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D.M. Ceperley, B.J. Alder // *Physical Review Letters*. – 1980. – V. 45, Iss. 7. – P. 566-569.
10. Berland, K. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional / K. Berland, P. Hyldgaard // *Physical Review B*. – 2014. – V. 89, Iss. 3. – P. 035412.

УДК 539, 538.91

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ TI-NI-MO**Н.В. Артюхова, С.Г. Аникеев, О. Мамазакиров

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Э. Гюнтер

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: artyukhova\_nad@mail.ru

**PHASE TRANSFORMATIONS IN THE REACTION SYSTEM TI-NI-MO**N.V. Artyukhova, S.G. Anikeev, O. Mamazakirov

Scientific adviser: professor, doctor of technical sciences V.E. Gunther

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050

E-mail: artyukhova\_nad@mail.ru

**Abstract.** *The aim of this work is to study the phase states in the Ti – Ni – Mo powder ternary system. Experimental porous TiNiMo alloys with different concentrations of molybdenum additives  $x(\text{Mo}) = 0; 1; 15; 30$  at. % were obtained. It was found that different concentration of Mo additive significantly changes the sintering temperature due to different modes of alloy formation based on binary systems Ti – Ni and Mo – Ni. Due to the high heterogeneity of the chemical composition, reaction cells of various configurations are formed on the basis of  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{TiNi}$ ,  $\text{TiNi}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ ,  $\text{MoNi}$ ,  $\text{MoNi}_3$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mo}$  and solid solutions of variable composition ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mo}$ ). In materials with the addition of 1 at. % Mo alloying element is distributed in all phases of the reaction system as a substitutional impurity. In materials with the addition of 15 at. % Mo found intermetallic phases based on Mo. Additive 30 at. % Mo leads to the formation of a large amount of melt due to the heat of exothermic reactions of the formation of intermetallic compounds of the Ni – Mo system, with a qualitative change in the process of alloy formation.*

**Введение.** Исследовательская работа в направлении поиска новых материалов с расширенным комплексом конструкционных, структурных и физико-механических свойств позволит получить научные и научно-технические результаты, создать технологии, являющиеся основой инновационного развития внутреннего рынка продуктов и услуг, устойчивого положения России на внешнем рынке. Разработка новых материалов на основе тройной порошковой системы Ti–Ni–Mo с целью создания высокопрочных коррозионно-устойчивых материалов для различных приложений техники является актуальной темой исследования. Выбор исследования влияния молибдена на свойства бинарного сплава TiNi основан на том, что Mo нашел широкое применение в современной промышленности, как в качестве легирующей добавки к различным сплавам с целью прецизионного изменения их свойств, так и в качестве конструкционной составляющей материала в сплавах с его большими добавками [1]. Молибден и его сплавы отличаются высоким модулем упругости, малым температурным коэффициентом расширения, хорошей термостойкостью. Целью настоящей работы является исследование фазовых состояний в порошковой тройной системе Ti–Ni–Mo.



**Экспериментальная часть.** Получены экспериментальные пористые сплавы TiNiMo с разной концентрацией добавки молибдена  $x(\text{Mo}) = 0, 1, 15, 30$  ат. %, которая рассчитывалась согласно формуле  $\text{Ti}(50-x)\text{Ni}(50-x)\text{Mo}2x$ . Образцы TiNi без добавок Mo получены при температуре  $950^\circ\text{C}$  и времени выдержки 90 мин исходя из ранее проведенных работ по реакционному спеканию системы Ti-Ni. Температура спекания соответствует температуре образования эвтектического расплава при плавлении фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Количество данного расплава должно иметь минимальное значение для сохранения регулярной пористой структуры и сформированных реакционных ячеек (РЯ). Использованы порошки титана марки ПТЭМ и карбонильного никеля марки ПНК-ОТ4, в качестве добавки молибдена использован порошок марки МПЧ.

Режим спекания в  $950^\circ\text{C}$  и 1,5 ч сохранялся для образцов с добавкой 1 ат. % Mo. При этом формировалась качественная пористая структура с регулярно повторяющимися реакционными ячейками. Спекание пористых образцов с добавкой 15 ат.% Mo при данной температуре не дали должных результатов. Это связано с появлением расслоений в структуре образца, что приводило к его разрушению после спекания. Протекание взаимной диффузии и формирование продукта реакции между частицами Mo и Ni в температурных условиях  $950^\circ\text{C}$  ограничены малой растворимостью Ni в Mo. В связи с этим повышение температурного режима спекания до  $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$  позволило увеличить растворимость данных компонентов, что привело к повышению реакционной диффузии, и как следствие, качеству спекания. Пористые образцы с добавкой 30 ат.% Mo полученные в режиме спекания ( $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ ) имели избыточную усадку, что может объясняться повышением температуры в системе из-за экзотермических реакций при образовании интерметаллических соединений, предположительно,  $\text{MoNi}_3(\gamma)$ ,  $\text{MoNi}_4(\beta)$ . Выбросы тепла провоцируют плавление фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  и образование расплава на ее основе в большем объеме, что приводит к нарушению формы и однородности пористого каркаса образца.

Пористые образцы с добавкой 30 ат.% Mo полученные в режиме спекания ( $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ ) имели избыточную усадку, что можно объяснить с одной стороны повышением температуры в системе из-за экзотермических реакций при образовании интерметаллических соединений, предположительно,  $\text{MoNi}_3(\gamma)$ ,  $\text{MoNi}_4(\beta)$ , и с другой стороны, появлением дополнительных порций расплава, образующихся в результате плавления данных фаз при температурах  $910\pm 5^\circ\text{C}$  и  $870\pm 5^\circ\text{C}$  согласно диаграмме состояния Mo-Ni. Избыточное количество расплава приводило к нарушению формы и однородности пористого каркаса образца. Поэтому температура спекания пористого никелида титана с 30 ат.% Mo составила  $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$ . Образцы имели регулярную пористую структуру и усадку не более 5–7%.

После реакционного спекания в кварцевых капсулах полученные образцы разрезали методом электроискровой резки и проводили стандартные процедуры пробоподготовки металлографических образцов для исследования их методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа. Исследования методом РЭМ проводились в режиме вторичных и обратно-отраженных электронов.

**Результаты.** Установлено, что в экспериментальных образцах с добавкой 1 ат. % Mo методом РЭМ в режиме обратно-отраженных электронов структура реакционных ячеек представлена слоями на основе фаз  $\text{Ti}(\beta)$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{TiNi}$ ,  $\text{TiNi}_3$ ,  $\text{Ni}(\gamma)$ . Однако, титановое ядро  $\text{Ti}(\beta)$  которое является неотъемлемой частью реакционной ячейки двойной системы Ti-Ni в данной системе является единичным и на его месте в некоторых случаях обнаруживается пора или соединение  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Пора внутри РЯ образуется либо плавлением, в процессе выдержки, легкоплавкой компоненты ячейки – фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , расположенной на

месте ядра, либо растворением расплава фазы  $Ti_2Ni$  мелкого ядра титановой частицы. В последнем случае фаза  $Ti_2Ni$  может являться составной частью ядра РЯ. Часть расплава впитывается оболочкой  $TiNi$  и в ней формируется зона, обогащенная титаном, которая при кристаллизации образует вторичную фазу  $Ti_2Ni$ .

В пористых материалах с концентрацией добавки  $Mo$  15 ат. % наблюдаются не только количественные, но и качественные изменения. Данные изменения связаны с плавлением фазы  $Ti_2Ni$  и большим объемом расплава, который смачивая поверхность окружающих частиц нарушает регулярную структуру реакционных ячеек, таким образом их визуально не удастся обнаружить. Структура материала представлена основной фазой  $TiNi$  в аустенитном и мартенситном состоянии, фазой  $Ti_2Ni$  в форме отдельных крупных кристаллов размером 1–10 мкм, либо дендритных структур. В областях между фазой  $Ti_2Ni$  и матричной фазой находятся мелкие кристаллы  $Ti_2Ni_3$  длиной до 8 мкм и более крупные прослойки по границам зерен фазы  $TiNi_3$ . При старении сплава на основе никелида титана происходит увеличение размеров мелкодисперсной линзовидной фазы  $Ti_3Ni_4$  более 500 нм, что приводит к формированию более крупных кристаллов  $Ti_2Ni_3$ . Дальнейшие диффузионные процессы приводят к реализации превращения с образованием стабильной фазы  $TiNi_3$  согласно последовательности:  $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ . Данная фаза образуется в результате перекристаллизации под действием расплава и представлена в структуре сплава частицами по границам зерен. Дополнительно в структуре материала обнаружены области с остаточной фазой  $TiNi_3$ , образующиеся в результате твердофазного взаимодействия на этапе формирования реакционных ячеек.

С увеличением добавки до 30 ат. %  $Mo$  наблюдается существенное изменение структуры материала, которое можно объяснить дополнительным источником образования интерметаллических фаз на основе системы  $Ni-Mo$ . Данные энергодисперсионного микроанализа указывают на увеличение содержания  $Ni$  в структуре фаз с  $Mo$ . В получаемой порошковой шихте для реакционного спекания количество контактов между  $Ni$  и  $Mo$  выше за счет развитой мелкодисперсной структуры используемых порошков, чем между  $Ti-Mo$ . Спекание при  $1100^\circ C$  проходит с дефицитом жидкой фазы на основе  $Ti_2Ni$ , поэтому количества расплава недостаточно для того чтобы прореагировать со всем объемом губчатого массива  $Ni$  в образце с образованием  $TiNi$ . Таким образом, оставшаяся часть объема  $Ni$  вступает в твердофазное взаимодействие с  $Mo$ . Твердофазная реакция образования интерметаллидов системы  $Ni-Mo$  проходит на основе губчатого массива  $Ni$ . Соединение  $TiNi$  находится в двухфазном состоянии за счет образования мартенсита  $B19'$  напряжения под действием мелкодисперсных частиц  $Ti_3Ni_4$ .

Работа выполнена при поддержке Совета гранта Президента РФ МК–448.2020.8.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: МИСиС, 2005. – 432с.

УДК 538.975; 539.231; 539.24

**МОРФОЛОГИЯ И ТОПОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ TI-NI-TA И TI-NI-TA-SI СПЛАВОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА TINI-ПОДЛОЖКАХ**

А.А. Атовуллаева<sup>1</sup>, Ф.А. Дьяченко<sup>2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Л.Л. Мейснер<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [sagittarius.al6@gmail.com](mailto:sagittarius.al6@gmail.com)

**THE MORPHOLOGY AND TOPOGRAPHY OF THE TI-NI-TA AND TI-NI-TA-SI-BASED SURFACE ALLOYS SYNTHESIZED ON THE NITI-SUBSTRATES**

A.A. Atovullaeva<sup>1</sup>, F.A. D'yachenko<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36 Lenin Ave, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, 2/4, pr. Akademicheskii, 634055

E-mail: [sagittarius.al6@gmail.com](mailto:sagittarius.al6@gmail.com)

**Abstract.** *The paper presents the results of a study the surface morphology and topographic parameters of Ti-Ni-Ta and Ti-Ni-Ta-Si-based surface alloys (SAs) synthesized on the TiNi substrates. It has been defined that the addition of Si to the deposited films ( $Ti_{60}Ta_{30}Si_{10}$ ) used in the additive thin-film electron-beam synthesis of micron-thick SAs on NiTi-substrates leads to the appearance of surface inhomogeneity, that consisting of regions as crater-like relief, and as a smoothed surface. It was found that the parameter of the average roughness  $R_a$  for the Ti-Ni-Ta-Si-based SA, despite the surface's inhomogeneity, has lower values of  $R_a \approx 0.098 \mu m$ , than for the Ti-Ni-Ta-based SA, in which  $R_a \approx 0.195 \mu m$ .*

**Введение.** Сплавы на основе никелида титана (TiNi) надёжно зарекомендовали себя как «интеллектуальные» материалы, способные преобразовывать тепловую энергию в механическую работу [1]. Изделия из TiNi сплавов применяются в качестве миниатюрных изделий (*актуаторов*) в технологиях микроэлектромеханических систем (МЭМС), которым необходимо совершать работу под влиянием знакопеременных динамических нагрузок. Учитывая, что состояние поверхности и её свойства оказывают большое влияние на интегральные свойства миниатюрного изделия, актуальной является задача такой модификации поверхностного слоя TiNi сплава, которая приводила бы к повышению механических свойств всего изделия.

Обработка низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) зарекомендовала себя в качестве способа модификации поверхности и приповерхностных слоёв металлических материалов [2]. Применение НСЭП-обработки может быть расширено путём плавления систем «плёнка/подложка», что позволяет сформировать на поверхности подложки поверхностный слой без резкой границы раздела с подложкой, называемый поверхностным сплавом (ПС) [2, 3]. В работе [2] на

TiNi подложках с помощью аддитивного тонкоплёночного электронно-пучкового (АТП-ЭП) способа был синтезирован ПС[Ti-Ni-Ta] с однородной морфологией поверхности, многофазной структурой, градиентом химического состава и механических свойств. В данной работе на поверхности TiNi-подложки синтезирован ПС[Ti-Ni-Ta-Si]. **Цель работы** – исследовать влияние Si на морфологию поверхности и топографические параметры в системе (ПС[Ti-Ni-Ta-Si]/TiNi-подложка).

**Материалы и методы исследования.** В работе исследовали образцы размерами  $10 \times 10 \times 1$  мм, которые были вырезаны методом лазерной резки из горячекатаного листового проката, изготовленного из промышленного сплава на основе TiNi марки ТН1 (ООО «Промышленный центр МАТЕК-СПФ», Россия). Химический состав сплава: Ti(баланс)-55.08 Ni-0.051 C-0.03 O-0.002 N (вес. %). Исходные поверхности TiNi подложек перед АТП-ЭП синтезом ПС подготовлены так, как описано в [4]. Для предотвращения локального отслоения легирующих пленок, используемых в синтезе ПС, проведена предварительная НСЭП-обработка TiNi-подложек на модернизированной электронно-пучковой установке «РИТМ-СП» (ООО «Микросплав, Россия» [3], на которой выполняли также АТП-ЭП синтез ПС.

Синтез ПС[Ti-Ni-Ta] выполнен следующим образом. После проведения предварительной НСЭП-обработки ( $E_s = 3,8$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n = 32$ ) TiNi подложку с помощью манипулятора попеременно устанавливали по оси магнетронного модуля для осаждения  $Ti_{70}Ta_{30}$  (ат. %) плёнок толщиной  $\sim 50$  нм и по оси НСЭП – для импульсного плавления ( $E_s = 2$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n = 5$ ) системы «плёнка/подложка». Число циклов «осаждение + импульсное плавление» составляло  $N = 20$ , так, чтобы расчётная толщина ПС[Ti-Ni-Ta] не превышала  $\sim 1$  мкм. Циклы «осаждение + импульсное плавление» происходили в едином вакуумном цикле [3]. Аналогично, после предварительной НСЭП-обработки ( $E_s = 2,5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n = 10$ ), был выполнен АТП-ЭП синтез ПС[Ti-Ni-Ta-Si]. Толщина осаждаемой  $Ti_{60}Ta_{30}Si_{10}$  (ат. %) плёнки  $\sim 100$  нм. Импульсное НСЭП-плавление в режиме:  $E_s = 1,7$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n = 10$ . Число циклов «осаждения + импульсное плавление»:  $N = 10$ . Расчётная толщина ПС[Ti-Ni-Ta-Si] составляла  $\sim 1$  мкм.

Исследование морфологии поверхности методом оптической металлографии (ОМ) проведено на оптическом микроскопе *Axiocvert 200MAT* (Zeiss, Германия ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, Томск) с использованием метода дифференциального интерференционного контраста (ДИК). Исследование топографии поверхности проведено методом оптической интерференционной профилометрии (ОИП) на установке *New View 6200* (Zygo, Германия ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, Томск).

**Результаты.** На рисунке 1а представлена поверхность ПС[Ti-Ni-Ta], которая характеризуется выглаженным однородным микрорельефом. Такое выглаживание поверхности обусловлено режимом предварительной НСЭП-обработки TiNi образцов ( $E_s = 3,8$  Дж/см<sup>2</sup>,  $n = 32$ ), отличного от режима НСЭП-обработки перед формированием ПС[Ti-Ni-Ta-Si]. При формировании ПС[Ti-Ni-Ta-Si] (рисунок 1б) добавление Si<sub>10</sub> (ат. %) в осаждаемую  $Ti_{60}Ta_{30}Si_{10}$  плёнку привело к тому, что на поверхности образовались области, как с кратероподобным микрорельефом, так и области с выглаженными участками, которые распределены на поверхности равномерно.

Из рисунка 1в видно, что микрорельеф поверхности образца ПС[Ti-Ni-Ta] более сглаженный, однородный и характеризуется значением параметра средней шероховатости  $R_a \approx 0,195$  мкм с небольшими отклонениями профиля по глубине и высоте от  $\sim -0,68$  до  $\sim +0,55$  мкм, соответственно. При добавлении кремния в ПС[Ti-Ni-Ta-Si] значение параметра снижается до  $R_a \approx 0,098$  мкм. Так же, как и в ПС[Ti-Ni-Ta], в ПС[Ti-Ni-Ta-Si] происходит выглаживание поверхности, однако, в отличие от ПС[Ti-Ni-

Ta], на поверхности ПС[Ti-Ni-Ta-Si] наблюдается участки с локальными неоднородностями, размеры которых составляют не более  $\sim 70$  мкм (обведены окружностями на рисунке 1б и г).

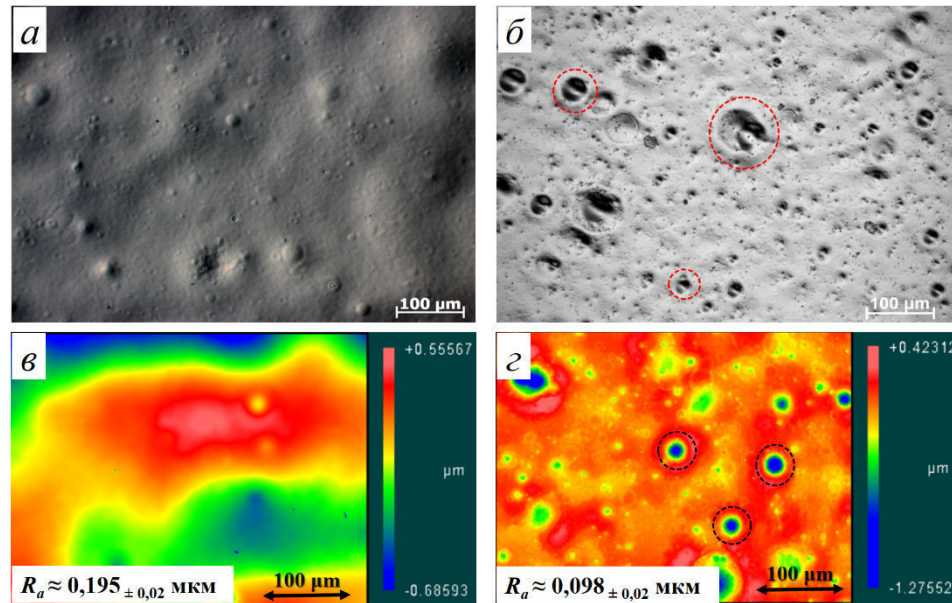


Рис. 1. Оптические изображения в режиме ДИК (а, б) и топографические 2D-изображения (в, г) поверхности ПС[Ti-Ni-Ta] (а, в) и ПС[Ti-Ni-Ta-Si] (б, г). На рисунках (в, г) даны значения параметра средней шероховатости  $R_a$

**Заключение.** Анализ результатов, полученных методами ОМ и ОИП показал, что добавление Si в осаждаемые плёнки ( $\text{Ti}_{60}\text{Ta}_{30}\text{Si}_{10}$ ) при АТП-ЭП синтезе ПС[Ti-Ni-Ta-Si] приводит к возникновению областей на поверхности как с кратероподобным микрорельефом, так и с выглаженными участками. Однако, параметр средней шероховатости  $R_a$  в ПС[Ti-Ni-Ta-Si] имеет более низкие значения  $R_a \approx 0,098$  мкм, чем в ПС[Ti-Ni-Ta] –  $R_a \approx 0,195$  мкм. Таким образом установлено, что наличие кремния в составе осаждаемой пленки приводит к снижению шероховатости ПС[Ti-Ni-Ta-Si].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90034.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ооцука К., Симидзу. К., Судзуки Ю. Сплавы с эффектом памяти формы. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
2. Модификация поверхностных слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками / В.П. Ротштейн [и др.]. – Новосибирск, 2019. – 347 с.
3. Установка РИТМ-СП для формирования поверхностных сплавов / А.Б. Марков [и др.]. // ПТЭ. – 2011. – № 6. – С. 122–126.
4. Мейснер С.Н., Дьяченко Ф.А. Исследование физико-механических свойств и структуры поверхностных слоёв сплавов на основе никелида титана, сформированных облучением низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком // Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы. – Томск: ТГАСУ, 2017. – С. 42-47.



УДК 539.3

**АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ЯКУТСКО-ВИЛЮЙСКОЙ  
КРУПНОЙ ИЗВЕРЖЕННОЙ ПРОВИНЦИИ ВДОЛЬ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ  
«КИМБЕРЛИТ–1981»**А.Ж. Ахметов

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.Ю. Смолин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: ayan.akhmetov93@gmail.com

**ANALYSIS OF THE STATE OF STRESS AND STRAIN OF YAKUTSK-VILUYI LARGE IGNEOUS  
PROVINCE ALONG THE GEOLOGICAL PROFILE “KIMBERLIT–1981”**A.Zh. Akhmetov

Scientific Supervisor: Prof., Ph.D I.Yu. Smolin

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia,

Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: ayan.akhmetov93@gmail.com

**Abstract.** Computer geodynamic modeling takes the main place for investigation of evolution of Earth and geophysical global and local situations in the geological regions. In the present study, we analyze the state of stress and strain of the Yakutsk-Viluyi large igneous province. To solve this problem, the computer structural model was created using geological profile “Kimberlit–1981”. The mathematical formulation is based on the main equations of solid mechanics and constitutive equations. For numerical simulation we used the finite difference method. During computer modeling the plastic strain localization was educed in the regions of Yakutsk-Vilyui LIP where the gas-oil field is located. These results have the fundamental scientific importance and can be used for mining as additional data for the researched geological object.

**Введение.** Земная кора за многие миллионы лет эволюции претерпела глобальные изменения. Под действием тепла и гидростатического давления глубинные структуры горных пород изменялись, подвергаясь метаморфизму. Поэтому земная кора имеет крайне неоднородную структуру, которая претерпевает постоянные изменения в ходе глобальной эволюции литосферы. В настоящее время становится доступной геологическая информация о глубинных структурах литосферы, которая позволяет произвести оценку геодинамической ситуации конкретных регионов земной коры. С развитием компьютерных технологий стало возможным провести данные исследования на основе компьютерного моделирования. В основу компьютерного моделирования входит анализ напряженно-деформированного состояния с учётом геодинамической ситуации выбранного региона.

**Теоретическая часть.** В качестве объекта исследования была выбрана Якутско-Вилуйская крупная изверженная провинция (КИП), которая находится на территории Сибирского кратона. В 70-е – 80-е годах XX века были проведены геологические изыскания данной территории на основе исследования геологической глубинной структуры с помощью метода глубинного сейсмического зондирования. В ходе этих изысканий были определены два геологических профиля «Кратон–1980» и «Кимберлит–1981», которые проходят по северной и южной части Якутско-Вилуйской КИП [1, 2]. В работе [3] был проведен анализ геодинамического моделирования Якутско-Вилуйской КИП на основе геологического профиля «Кратон–1980», где было показано, что локализация неупругой деформации совпадает с областями залегания залежей нефти и газа на территории Лено-Вилуйской нефтегазоносной провинции [4]. Для начала компьютерного моделирования необходимо было создать структурную модель Якутско-Вилуйской КИП на основе геологического профиля «Кимберлит – 1981». Она представлена на рисунке 1.

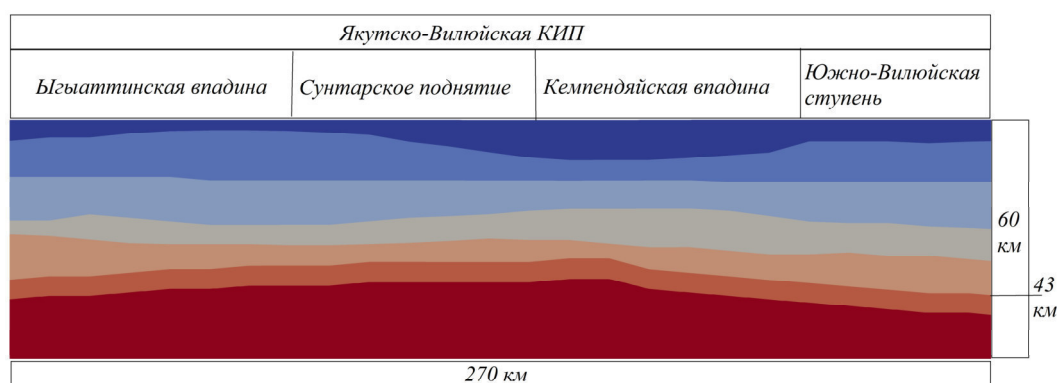


Рис. 1. Структурная модель Якутско-Вилуйской КИП на основе геологического профиля «Кимберлит–1981»

Протяженность выбранного участка – 270 км, глубина – 60 км. Граница Мохо простирается неравномерно на уровне 40 – 43 км. Структурная модель состоит из 5 слоёв земной коры и двух слоёв верхней мантии, которая образует верхнюю часть литосферы.

Математическая постановка задачи состоит из основных уравнений механики деформируемого твердого тела и определяющих соотношений упругопластической среды с неассоциированной моделью Другера-Прагера-Николаевского [5]. Компьютерное моделирование было выполнено на основе конечно-разностного метода Уилкинса [6]. В уравнениях состояния явно не были учтены тепловые эффекты. Поэтому для оценки неявного влияния тепловых потоков была использована модель прочности «jelly sandwich», где учитываются изменения физико-механических свойств слоёв литосферы с глубиной, обусловленные тепловым влиянием мантийного слоя. Граничные условия соответствуют процессу растяжения.

**Результаты.** В ходе компьютерного моделирования было получено распределение неупругой деформации, представленное на рисунке 2.

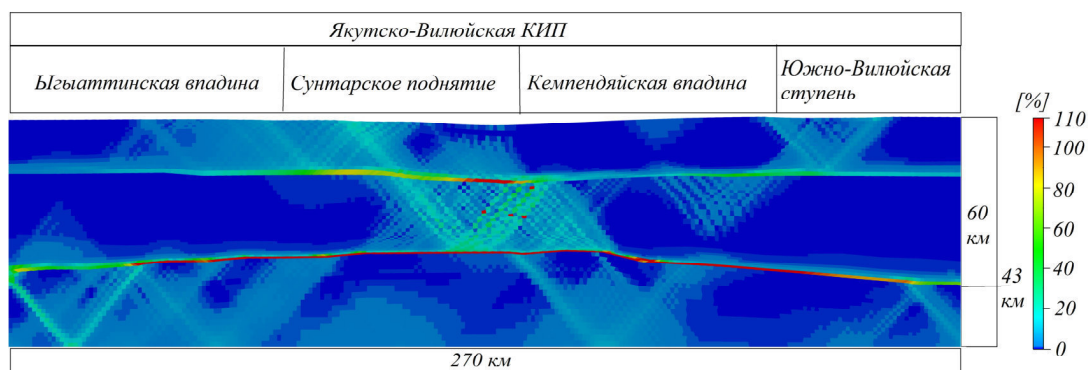


Рис. 2. Распределение неупругой деформации верхней части литосферы на территории Якутско-Вилуйской КИП на основе геологического профиля «Кимберлит–1981»

В ходе анализа распределения неупругой деформации была выявлена соответствие между локализацией неупругой деформации и местонахождением залежей нефти и газа на территории Якутско-Вилуйской КИП, а именно полосы локализованной пластической деформации наблюдается в Сунтарском поднятии и Кемпендйской впадине, где пролегает южная часть Лено-Вилуйской нефтегазоносной провинции.

**Заключение.** В результате проведенных исследований в рамках равновесного геодинамического моделирования процесса растяжения были выявлены области зарождения и локализации неупругой деформации в исследуемой области земной коры, совпадающие с местами залежей полезных ископаемых. Данные результаты имеют фундаментальную научную значимость для оценки эволюции Сибирского кратона и могут быть использованы как дополнительные сведения о напряженном состоянии горного массива во время ведения горных работ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козловский Е.А. Комплексная программа изучения земных недр – М.: Советская геология, 1982. № 9. – С. 3–12.
2. Павленкова Н.И., Павленкова Г.А. Строение земной коры и верхней мантии Северной Евразии по данным сейсмического профилирования с ядерными взрывами. – М. ГЕОКАРТ: ГЕОС, 2014. – 192 с.
3. Ахметов А.Ж., Смолин И.Ю. Численное моделирование напряженно-деформированного состояния Якутско-Вилуйской изверженной провинции для анализа геотектонических процессов в Сибирском кратоне // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2021 – № 69. – С.53 – 68.
4. Нефтяные и газовые месторождения СССР: Справочник. В двух книгах. Книга вторая. Азиатская часть СССР. // Под ред. С.П. Максимова. – М.: Недра, 1987. – 303 с.
5. Нелинейная механика геоматериалов и геосред. // Под ред. Л.Б. Зуев. – Новосибирск: Академич. изд-во «Гео», 2007. – 240 с.
6. Wilkins M. L. Computer Simulation of Dynamic Phenomena. – Berlin: Springer-Verlag, 1999. – 246 с.

УДК 531

**ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ МЕТАМАТЕРИАЛА НА ЕГО  
МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ**

Л.Р. Ахметшин

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.Ю. Смолин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, Академический пр., 2/4, 634055

E-mail: akhmetshin.lr@gmail.com

**INFLUENCE OF RELATIVE PARAMETERS OF THE METAMATERIAL STRUCTURE ON ITS  
MECHANICAL BEHAVIOR**

L.R. Akhmetshin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.Yu. Smolin

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055

E-mail: akhmetshin.lr@gmail.com

***Abstract.** In this paper, attention is focused on the influence of changes in the variable parameters of the structure of mechanical tetrachiral metamaterial on its linear elastic behavior, in particular, on its twist. The parameters characterizing the structure of the metamaterial were chosen in a relative form with respect to the unit cell size and changed independently of each other in the investigation. The results of the mechanical behavior of the tetrachiral metamaterial in the event of changes in the structural parameters were obtained.*

**Введение.** Механические метаматериалы – разновидность метаматериалов, бурно развивающихся последние 10 лет. Метаматериалы – материалы, свойства которых определяются искусственно созданной структурой, но не химическим составом. Развитие механических метаматериалов частично связано с достижениями в технологиях аддитивного производства, которые позволили изготавливать материалы с произвольно сложной микро / наноструктурой. Стремление создавать механические метаматериалы связано с созданием структур с определенным набором физико-механических свойств. В сравнении с природными материалами, которые обладают врожденными механическими свойствами на разных масштабных уровнях, метаматериалы характеризуются специфичными для конкретной конструкции свойствами. При масштабировании, если посмотреть на поведение метаматериалов на -микро и -нано масштабах, их поведение соответствует поведению материала структур. Однако на макроуровне усредненное поведение метаматериалов обладает новыми добавочными свойствами [1].

Конкретные классы механических метаматериалов были известны уже несколько десятилетий назад. В последние годы набирают популярность метаматериалы обладающие отрицательным коэффициентом Пуассона (ауксетики) [2]. Они интересны тем, что демонстрируют необычное

поведение, они расширяются в поперечном направлении при растяжении и сжимаются при сжатии. Конкретные примеры таких материалов описаны, например, в статье [3]. Одним из типов ауксетических метаматериалов являются материалы с хиральностью структуры. Хиральные метаматериалы обладают несколькими известными преимуществами, такими как дополнительная степень свободы при одноосном нагружении – поворот [4].

В данной статье мы уделим особое внимание влиянию изменения переменных относительных параметров структуры механического тетрахиального метаматериала на упругое поведение, в частности, на поворот.

**Структура образца из метаматериала.** В качестве основания для метаматериала необходимо выбрать элементарную ячейку, которая при многократном повторении создаст аналог макротела. В данной работе элементарная ячейка выбрана в форме куба для трехмерного случая. Рассмотрим образец из метаматериала с тетрахиальной (четырёхкратная связь) структурой, который состоит из элементарных ячеек. В основании элементарной ячейки метаматериала лежит двухмерный хиральный элемент. Он состоит из кольца и четырех стержней (ребер). В качестве базовых параметров взяты значения:  $l/2 = 25$  (мм) – длина ребра,  $t = 5$  (мм) – ширина ребра,  $h = 5$  (мм) – толщина ребра,  $r_2 = 17,5$  (мм) – внешний радиус кольцевого элемента,  $r_1 = 12,5$  (мм) – внутренний радиус кольцевого элемента,  $\theta$  – угол наклона ребра, который зависит от  $r_2$ . В данной работе длина ребра элементарной ячейки принимается постоянной, количество элементарных ячеек в образце метаматериала  $n = 81$ .

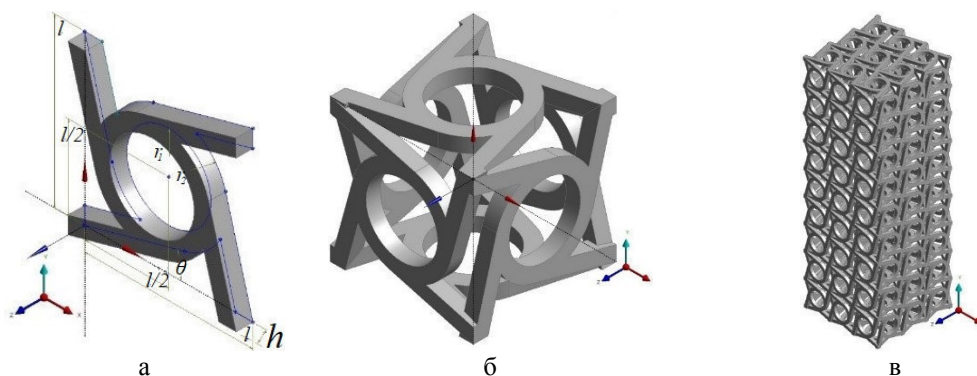


Рис. 1. Структура образца из метаматериала

**Математическая постановка.** Математическая постановка задачи одноосного нагружения образца из механического метаматериала принята в рамках линейной теории упругости. Ограничиваемся случаем перемещений, не приводящих к контактному взаимодействию составляющих элементарной ячейки. Упругие свойства элементарной ячейки метаматериала принимали следующие значения:  $E = 200$  ГПа – модуль Юнга;  $\nu = 0,3$  – коэффициент Пуассона.

Для анализа поведения образца из метаматериала в условиях одноосного нагружения вдоль наибольшей длины образца граничные условия прикладывались следующим образом: жесткая заделка на одной из поверхностей (грани) образца из метаматериала, перемещение на противоположной поверхности (грани) образца метаматериала на 15 мм.

**Результаты и обсуждение.** Результаты влияния переменных параметров структуры ячейки образца из механического тетрахиального метаматериала были подробно описаны в [5]. Сейчас мы сосредоточим внимание на инвариантных соотношениях геометрической модели, чтобы обезразмерить



параметры структуры. Тем самым решается вопрос масштабируемости образца из метаматериала. В качестве базового параметра, который будет находиться в знаменателе, выбран размер элементарной ячейки, то есть анализируются безразмерные параметры  $r_1/l$ ,  $t/l$ ,  $h/l$ ,  $\theta/l$ . Угол  $\theta$  характеризует изменение внешнего радиуса кольца ( $r_2$ ).

Интересующий нас механический отклик – поворот, при изменении внутреннего радиуса кольца и ширины ребра практически не меняется. Угол поворота с использованием исходных параметров структуры одинаковый. Соответствующий результат получен при максимальном изменении каждого из рассматриваемых параметров.

В исходном состоянии относительных параметров ширины и толщины ребра значение угла поворота совпадает. Изменение ширины ребра сильнее влияет на механическое поведение образца из тетрахиального метаматериала, чем толщина аналогичного метаматериала.

При изменении параметра толщины ребра в метаматериале изменения в повороте образца из механического тетрахиального метаматериала не существенны. Этот эффект можно связать с тем, что одноосное нагружение действует не на ту проекцию, в которой изменение параметра толщины было бы существенным.

Угол наклона ребра к кольцу оказывает наибольшее влияние на скручивание образца, так как он определяет закручивание кольца. Уменьшение угла поворота при изменении относительного параметра угла наклона ребра соответствует параболическому закону до абсолютно нулевого значения угла поворота.

**Заключение.** Выявлены диапазоны наибольших значений угла скручивания образца из метаматериала. Показано как изменение параметров структуры метаматериала влияет на его механическое поведение. Было выяснено, что ширина ребра влияет на деформационное поведение больше, чем толщина. Вероятно, это связано с влиянием изгибающих усилий на ребро структуры метаматериала. Угол наклона ребра к кольцу может привести к нулевому значению угла скручивания образца из метаматериала.

**Благодарность.** Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2019-0035

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zadpoor A.A. Mechanical meta-materials // Materials Horizons. – 2016. – V. 3., No. 5. – P. 371-381.
2. Evans, K.E., Nkansah, M.A., Hutchinson, I.J., Rogers, S.C. Molecular network design // Nature. – 1991. – V. 353., No. 6340. – P. 124-125.
3. Goldstein R.V., Gorodtsov V.A., Lisovenko D.S., Volkov M.A. Thin Homogeneous Two-Layered Plates of Cubic Crystals with Different Layer Orientation // Phys. Mesomech. – 2019. – V. 22., No. 4. – P. 261-268.
4. Frenzel T., Kadic M., Wegener M. Three-dimensional mechanical metamaterials with a twist // Science – 2017. – V. 358, No. 6366. – P. 1072-1074.
5. Akhmetshin L. R. and Smolin I. Yu. Influence of unit cell parameters of tetrachiral mechanical metamaterial on its effective properties // Nanoscience and Technology: An International Journal. – 2020. – V. 11., No. 3. – P. 265-273.

УДК 539.194:681.785

THE ABSORPTION SPECTRUM OF  $CH_3D$  IN THE 1.58  $\mu m$  TRANSPARENCY WINDOW OF METHANEA.S. Belova<sup>1</sup>Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. Campargue<sup>2</sup><sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Avenue Lenin, 30, 634050<sup>2</sup>Université de Grenoble Alpes, France, Grenoble, Avenue Centrale, 621, 38400

E-mail: asb20@tpu.ru

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ  $CH_3D$  В ОБЛАСТИ ОКНА ПРОЗРАЧНОСТИ

## 1.58 мкм МЕТАНА

А. С. Белова<sup>1</sup>Научный руководитель: профессор, Алан Кампарг<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Университет Гренобль Альпы, Франция, Гренобль, пр. Центральный 621, 38400

E-mail: asb20@tpu.ru

**Аннотация.** В настоящей работе было проведено исследование спектра высокого разрешения молекулы  $CH_3D$  в диапазоне 6100-6530  $cm^{-1}$ . Было смоделировано более чем 8000 экспериментальных линий для спектра 294 К. Также были получены эмпирические значения энергии нижнего состояния для более чем 4000 переходов из отношения интенсивностей двух спектров. Анализ спектра 81 К выполнен на основе метода комбинационных разностей основного состояния, метода двух температур и при использовании *ab initio* данных. В результате анализа шести состояний было найдено порядка 800 новых колебательно-вращательных переходов.

**Introduction.** The present work is devoted to the 1.58  $\mu m$  transparency window of methane, which is a spectral region of low opacity lying between strong absorption regions corresponding to the polyads of vibrational states called tetradecad. This region is of particular importance for the studies of the giant planets and Titan, Ref. [1-3]. It allows one to probe very deep into the atmospheres, down to the troposphere and even to the surface. The quality of methane absorption coefficients used in the inference of the surface albedo is important in all planetary simulations and strongly influences the results.

In 2010-2011 the line list of methane in the range of 6000-8000  $cm^{-1}$  was constructed in LiPhy (Laboratoire Interdisciplinaire de Physique), Grenoble, France [4] for both room temperature (RT) and 81 K. In the present work we continue the construction of the line list of  $CH_3D$  for the room temperature spectrum in two ranges that have not been studied before. Moreover, in the present work we provide a ro-vibrational analysis of  $CH_3D$  in 6180–6700  $cm^{-1}$  range.

**Experimental details.** Highly sensitive absorption spectra of the  $CH_3D$  molecule (sample purity is about 98%) were recorded by differential absorption spectroscopy (DAS) in the range of 6099 - 6991  $cm^{-1}$  in LiPhy, Grenoble, France. The experimental conditions are presented in Table 1.

Table 1

Experimental conditions for the region 6099 - 6991  $\text{cm}^{-1}$  of the infrared spectra of  $\text{CH}_3\text{D}$  molecule

Spectrum	Optical path length, cm	Pressure, Torr	Temperature, K
I	294	10	294
II	294	6	81

**Construction of the line list.** An interactive multi-line fitting program was used to reproduce the spectrum. A Voigt function of the wavenumber was adopted for the line profile. The local baseline and three parameters of each Voigt profile (line center, integrated absorption coefficient, HWHM of the Lorentzian component) were fitted. The HWHM of the Gaussian component was fixed to its theoretical value for  $^{12}\text{CH}_4$ . Following the described procedure, we could construct two line lists in ranges 6100-6200  $\text{cm}^{-1}$  / 6394-6530  $\text{cm}^{-1}$  for RT spectrum. As a result of this step, we fitted 8067 lines. After that we combined two new line lists with existing information from Ref. [4] and eliminated lines belonging to  $^{12}\text{CH}_4$  isotopologue. That way we prepared a global line list for spectral range 6100-6530  $\text{cm}^{-1}$  for the RT spectrum. The global line list in the same region for 81 K spectrum was done earlier in 2011, Ref. [4]. Using both global line lists for  $T_1 = 294$  K and  $T_2 = 81$  K we applied the two-temperature method described in details in Ref. [4] and obtained empirical lower state energies for about 4500 transitions.

**Assignment of the transitions.** The studied range was previously discussed in Ref. [4-7]. According to these articles, the most intensive band in the 1.58  $\mu\text{m}$  region is  $3\nu_2$  and this band is the most well studied. Other bands ( $\nu_2+2\nu_5+\nu_6$  E,  $\nu_2+\nu_4+\nu_6$  A<sub>1</sub>,  $3\nu_2$  A<sub>1</sub>,  $\nu_1+\nu_2+\nu_6$  E) also were partially assigned. We extended the analysis of all mentioned bands, made some corrections and analyzed  $\nu_2+\nu_4+\nu_6$  (E) band for the first time. For the assignment we used three approaches. First, we used the ground state combination difference method. For that we used the ground state structure of  $\text{CH}_3\text{D}$  is available in Ref. [8] and *ab initio* predicted upper level energies, Ref. [9], as an input to find probable combinations of transitions. After that we verified assigned lines by the two-temperature method.

**Conclusion.** As a result, we fitted about 8000 lines and constructed a line list with line positions and absolute line intensities for the RT spectrum of  $\text{CH}_3\text{D}$ . Then we estimated about 4500 empirical lower state energies by the two-temperature method. After that we extended the analysis of 81 K spectrum of 5 ro-vibrational bands and analyzed 1 band for the first time (Fig. 1). In total, we assigned about 800 new transitions.

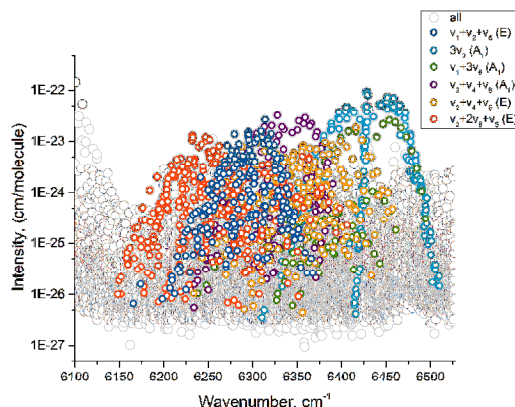


Fig. 1. The whole experimental line list recorded at 81 K (open black circles) and 6 assigned ro-vibrational bands (open colorful circles)

This research was funded by the Russian Foundation for Basic Research, project № 20-32-90004, and French Embassy grant, “Ostrogradski”.

## REFERENCES

1. De Bergh C., Lutz B.L., Owen T., Brault J., Chauville J. Monodeuterated methane in the outer solar system. II-Its detection on Uranus at 1.6 microns // *The Astrophysical Journal*, – 1986. – no. 311. – P. 501-510.
2. De Bergh C., Lutz B. L., Owen T., Maillard J. Monodeuterated methane in the outer solar system. IV. Its detection and abundance on Neptune // *The Astrophysical Journal*. – 1990. – no. 355. – P. 661–666.
3. De Bergh C., Lutz B. L., Owen T., Brault J., Chauville J. Monodeuterated methane in the outer solar system. III. Its abundance on Titan // *The Astrophysical Journal*. – 1998. – no. 329. – P. 951–955.
4. Wang L., Kassi S., Liu A. W., Hu S.M., Campargue, A. The 1.58  $\mu\text{m}$  transparency window of methane ( $6165\text{--}6750\text{ cm}^{-1}$ ): Empirical line list and temperature dependence between 80 and 296 K // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2011. – no. 112(6). – P. 937-951.
5. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Albert S., Bauerecker S., Hollenstein H., Quack M. High resolution infrared spectroscopy and global vibrational analysis for the  $\text{CH}_3\text{D}$  and  $\text{CHD}_3$  isotopomers of methane // *Molecular Physics*. – 2010. – no. 108(7-9). – P. 1209-1240.
6. Lutz B.L., De Bergh C., Maillard J.P. Monodeuterated methane in the outer solar system. I Spectroscopic analysis of the bands at 1.55 and 1.95 microns // *The Astrophysical Journal*. – 1983. – no. 273. – P. 397-409.
7. Boussin C., Lutz B.L., De Bergh C., Hamdouni A. Line intensities and self-broadening coefficients for the  $3\nu_2$  band of monodeuterated methane // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 1998. – no. 60(4). – P. 501-514.
8. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Tyabaeva N.E., Schroderus J., Alanko, S. On the rotational analysis of the ground vibrational state of  $\text{CH}_3\text{D}$  molecule // *Journal of molecular spectroscopy*. – 1999. – no. 193(2). – P. 249-259.
9. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. First principles intensity calculations of the methane rovibrational spectra in the infrared up to  $9300\text{ cm}^{-1}$  // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – no. 15(25). – P. 10049-10061.

УДК 539-23

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ДВУМЕРНОЙ ПЛЁНКИ

В.П. Винарский

Научный руководитель: к.ф.-м.н. К.А. Лозовой

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [vinarskiy2017@gmail.com](mailto:vinarskiy2017@gmail.com)

## GROWTH MODELLING OF TWO-DIMENSIONAL FILM

V.P. Vinarskiy

Scientific Supervisor: As. Prof. K.A. Lozovoy

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [vinarskiy2017@gmail.com](mailto:vinarskiy2017@gmail.com)

**Abstract.** *In the present study, we study mechanics of growth of two-dimensional and zero-dimensional nanostructures and its parameters. In this case we focus on definition of time and conditions of growth of material depending on nanostructure parameters. Also the dependences of supersaturation, nucleation rate and island density on time are studied for epitaxial growth in full-condensation mode.*

**Введение.** В данной работе исследуется рост двумерных и нульмерных наноструктур. Сам рост наноструктур обычно осуществляется методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), где происходит фазовый переход из газообразного состояния в твёрдое. Любой фазовый переход есть сложный многоэтапный процесс. В данной работе будет уделено внимание четырём основным процессам, приводящимся по порядку стадий роста: зарождение островков, независимый рост островков, слияние островков и трёхмерный рост плёнки. В данном случае имеется интерес к определению времени и условий роста материалов в зависимости от требуемых параметров наноструктур. Моделированию этих зависимостей и посвящена данная работа.

**Методы исследования.** Рассмотрим параметр, определяющий режим конденсации атомов:

$$E = 4\alpha^3 e^{-a/\ln(\Phi+1)}.$$

В частности, в данной работе особое внимание уделено режиму полной конденсации, выполняемому при соблюдении условия  $E \gg 1$  и создаваемому в методе МЛЭ, где подавляющее большинство атомов, осаждённых на поверхность из газообразной фазы, встраивается в растущую твердотельную плёнку. Десорбированными же обратно в газообразную фазу атомами можно пренебречь [1]. Пересыщение газообразной фазы  $\Phi_{\max}(t_r)$  определяется трансцендентным уравнением:

$$f(\Phi_r) = \frac{\sqrt{\pi} a \left( \frac{\sqrt{\sigma}}{l \cdot d} \right)^2}{\Phi_r^2 (\Phi_r + 1)^3 \cdot \ln(\Phi_r + 1)^{9/2}} \cdot \frac{(\Phi_{\max} - \Phi_r)^3}{(\Phi_{\max} + 1)^3} \cdot \frac{(V \cdot t_d)^3}{\theta_{eq}^5} \cdot e^{a/\ln(\Phi_r + 1)} - 1 \quad (1)$$

Отсюда можно узнать максимальное пересыщение  $\Phi(t)$  и скорость нуклеации  $I(t)$ :



$$\Phi(t) = (\Phi_{\max} + 1)(1 - e^{-t/\tau_a}) - 1,$$

$$I(t) = I(\Phi_r) e^{(t-t_r)/\Delta t} - e^{(t-t_r)/\Delta t} \quad (2)$$

Здесь  $I(\Phi_r)$  – скорость нуклеации в максимуме пересыщения газообразной фазы,  $t_r$  – время максимума пересыщения,  $\Delta t$  – продолжительность стадии нуклеации.

Пересыщение адатомов в общем виде представляется в виде формулы:

$$\zeta(t) = \Phi_r + \frac{\Phi_r * ((\frac{t-t_r}{\Delta t}) - e^{\frac{t-t_r}{\Delta t}})}{\Gamma}, \quad (3)$$

где  $\Gamma$  – параметр теории.

**Результаты.** Для расчётов были использованы следующие значения параметров:  $T_c = 2\,200$  К,  $T = 853$  К,  $v_a = 10^{12}$  Гц,  $v_d = 3 \cdot 10^9$  Гц,  $k_e = 8,617 \cdot 10^{-5}$  эВ/К,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,  $E_d = 0,8$  эВ,  $E_a = 2,1$  эВ,  $\varepsilon = 5,7 \cdot 10^{-6}$  Дж/м,  $V = 0,1$  МС/с,  $\sigma = 16 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>,  $\Gamma = 9,442$ . В данных расчётах были получены значения  $t_r = 0,162$  с и  $\Delta t = 0,011$  с соответственно. С использованием указанных параметров для  $\Phi_r$  получаем значение, равное 1,727 ед. На рисунке 1 представлена зависимость пересыщения от времени.

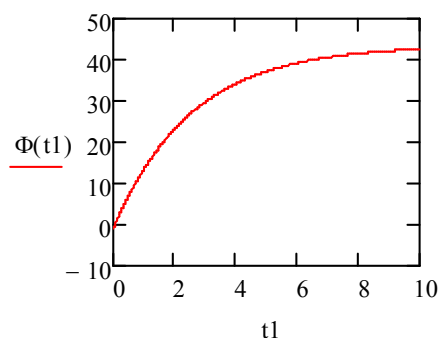


Рис. 1. Зависимость пересыщения от времени

Из формулы (2) видно, что вблизи времени максимума пересыщения  $t_r$  скорость нуклеации имеет приблизительно гауссовский вид с полушириной  $\sqrt{2}/\Delta t$ , представленный на рисунке 2.

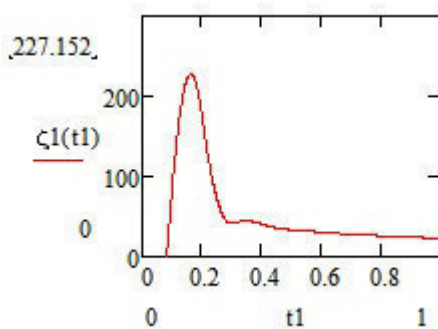


Рис. 2. Зависимость приведённого пересыщения адатомов  $\zeta(t)/\zeta(t_r)$

Из формулы (3) видно, что в момент времени  $t_r$  будет точка перегиба графика функции, что доказывают рисунки 2 и 3 (где обозначено  $Y(t) = \zeta(t) \setminus \zeta(t_r)$ ).

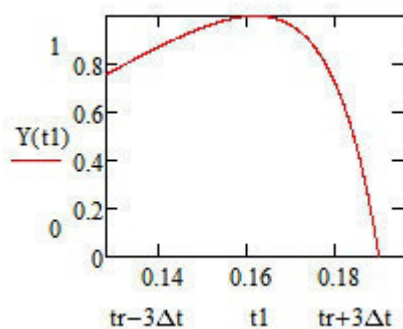


Рис. 3. Зависимость приведённого пересыщения адатомов  $\zeta(t) / \zeta(t_r)$  в точке перегиба

На рисунке 4 представлена зависимость приведённой скорости зарождения  $W(t) = I(t) / I(t_r)$  от времени  $t$ :

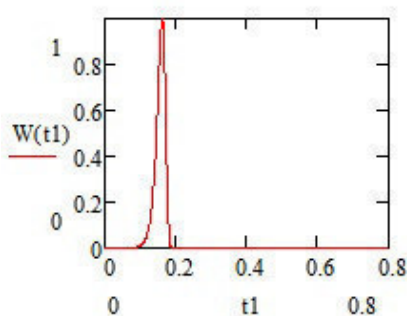


Рис. 4. Зависимость приведённой скорости зарождения двумерных островков  $I(t)/I(t_r)$  от времени  $t$

**Заключение.** В результате проведённых исследований рассмотрены различные стадии процесса роста двумерных плёнок и наноостровков. Определены временные зависимости пересыщения, скорости нуклеации и плотности островков при эпитаксиальном росте в режиме полной конденсации.

Научное исследование выполнено в рамках Госзадания (проект № 0721-2020-0048).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубровский В.Г. Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур: Учебное пособие. – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2019. – 225 с.

УДК 537.5 539.5

**МОДЕФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Ti-Nb-Zr-Ta ИМПУЛЬСНЫМ  
ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ**А.П. Волкова, Д. Храпов, И.Ю. Грубова

Научный руководитель: к.ф.-м.н М.А. Сурменева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: [anastasiavolkova17298@gmail.com](mailto:anastasiavolkova17298@gmail.com)**STUDY OF SURFACE MODIFICATION OF Ti-Nb-Zr-Ta ALLOY BY A PULSED ELECTRON BEAM**A.P. Volkova, D. Khrapov, I.Yu. Grubova

Scientific supervisor: PhD M.A. Surmeneva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup> Institute of High Current Electronics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia, Tomsk,

Academicheskyy Ave., 2/3, 634055

E-mail: [anastasiavolkova17298@gmail.com](mailto:anastasiavolkova17298@gmail.com)

**Abstract:** *In this study, the influence of the impulse electron-beam (IEB) technology on the physical and mechanical properties of the TNZT titanium alloy samples obtained by the electron beam melting (EBM) is evaluated. The roughness, hardness and Young's modulus were measured, and the microstructure of the sample surface was investigated. The highest roughness was observed for an untreated titanium alloy. It was revealed that the Young's modulus value of the TNZT alloy treated with IEB (65 GPa) investigated using the nanoindentation method is higher than the modulus of human bone (10–30 GPa), but nevertheless, it is 2 times lower than that of the biomedical Ti6Al4V alloy.*

**Введение.** В настоящее время разработка сверхупругих четырехкомпонентных титановых (Ti) сплавов является перспективной задачей в области создания биомедицинских материалов с заданными свойствами. В последние годы большой интерес вызывают сплавы системы Ti–35Nb–7Zr–5Ta (TNZT), которые обладают одним из самых низких модулей упругости, что является важным требованием, предъявляемым к конструкциям высоконагруженных ортопедических или стоматологических имплантатов. В связи с тем, что сплав TNZT имеет низкий модуль упругости, более близкий к костной ткани, появляется возможность обеспечения прочной фиксации имплантата в кости, что как следствие позволит уменьшить риск послеоперационных осложнений, и, как результат, позволит исключить повторные операции [1]. Среди всех методов получения титановых сплавов одним из самых широко используемых и показывающих хорошие физико-механические свойства получаемых образцов методов получения титановых сплавов, является метод электронно-лучевого плавления (ЭЛП). Однако в связи с тем, что при получении образцов Ti сплава методом ЭЛП из порошков разного диаметра – топография поверхности показывает большой разброс показателей шероховатости, который влияет на механические

свойства [2]. Для улучшения прочностных свойств материала и получения равномерной шероховатости поверхности TNZT необходимо проводить пост-обработку поверхности. В данной работе использовался импульсный электронный пучок (ИЭП), так как обработка поверхности ИЭП увеличивает динамическую прочность, повышает устойчивость к износу и коррозии. Цель работы заключается в оценке влияния обработки ИЭП на топографию и механические свойства поверхности четырехкомпонентной системы сплава Ti-Nb-Zr-Ta.

**Материалы и методы исследования.** Для изготовления сплавов Ti-35Nb-7Zr-5Ta вес % были использованы разработанные сферические порошки  $\beta$ -титанового сплава производимые Tosoh SMD Inc. (Grove City, США). Сплав системы TNZT изготавливался с помощью аддитивных технологий методом ЭЛП на установке ARCAMA2 EBM® (Швеция), после чего подвергался пост-обработке с помощью генератора ИЭП «СОЛО» по схеме, разработанной в Институте сильноточной электроники СО РАН (Томск, Россия). Параметры пучка при обработке: длительность ИЭП- 200 мкс, количество импульсов - 10, плотность энергии ИЭП- 20 Дж / см<sup>2</sup>. Морфология и элементный состав полученных образцов до и после ИЭП обработки были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Quanta 200D и JSM-7000, JEOL, Токио, Япония). Шероховатость поверхности измерялась с помощью контактного профилометра Hommel Tester t1000. Нанотвердость поверхности исследовалась с помощью системы Hysitron Nanotriboindenter TI-950 (HysitronInc., США).

**Результаты.** Перед изготовлением образцов было проведено исследование порошка TNZT, изготовленного методом газового распыления. Полученные СЭМ изображения (рисунок 1а) обрабатывались с помощью программы для вычисления среднего диаметра частиц. По данным программы строилось распределение порошка по диаметру рисунок 1б.

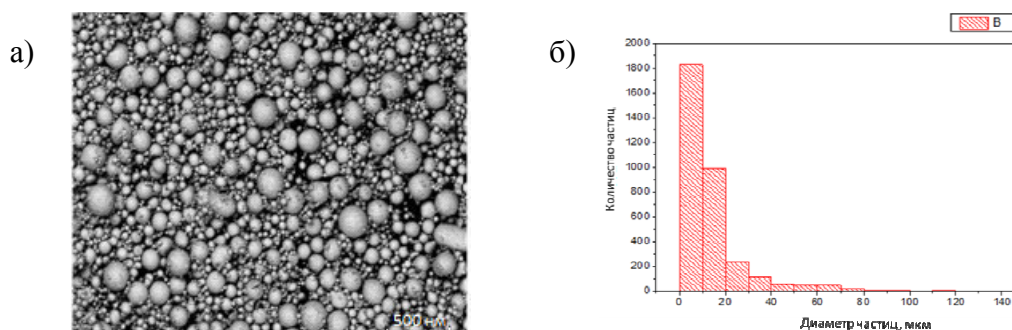


Рис. 1. а) СЭМ – изображения порошка титанового сплава TNZT, б) Распределение порошка по диаметру,  $d_a$  - средний диаметр порошка со стандартным отклонением

Исследование распределения частиц в исходном порошке показало, что в сплаве TNZT частицы показывают широкий диапазон распределения по размеру – от 1–120 мкм, средний размер частиц 14,7 мкм. Определены параметры характеризующие ширину диапазона размеров распределения: D10 = 115 мкм – 10 %, D50 = 45 мкм – 50 % и D90 = 9 мкм – 90 %, что свидетельствует о том, что доля мелких частиц (<10 мкм) примерно вдвое больше, чем доля частиц всех других размеров.

Далее проводилась оценка параметров шероховатости полученных с помощью ЭЛП образцов сплава TNZT. Основным параметром, по которому характеризовалась шероховатость поверхности, был параметр Ra, определяющий среднее значение шероховатости. До обработки шероховатость образцов Ti сплава была  $Ra=12\pm2$  мкм, после обработки поверхности образцов ИЭП значение Ra снижается

приблизительно в 2 раза и в среднем равна  $8,7 \pm 0,1$  мкм. Следовательно, обработка ИЭП позволяет значительно уменьшить шероховатость приповерхностного слоя, что в свою очередь, может привести к улучшению его механических свойств. В связи с этим, было принято решение исследовать механические свойства полученных образцов: образцы показали низкий модуль Юнга в диапазоне от 85 до 65 ГПа. Твердость при вдавливании для всех образцов находилась в диапазоне от 3,5 до 13 ГПа. Полученные значения модуля Юнга ( $E$ ) и твердости ( $H$ ) сплавов представлены на Рисунке 2. Наиболее, низкий  $E = 65$  ГПа и  $H = 3,5$  ГПа наблюдались в образце, обработанном ИЭП, на глубине 2300. Таким образом, в данной работе было достигнуто значение  $E$  для сплава TNZT (65 ГПа), в  $\sim 3$  раза превышающее таковое для человеческой кости (10–30 ГПа), но при этом в  $\sim 2$  раза меньше, чем у коммерческого биомедицинского сплава Ti6-Al4-V (120 ГПа) [3].

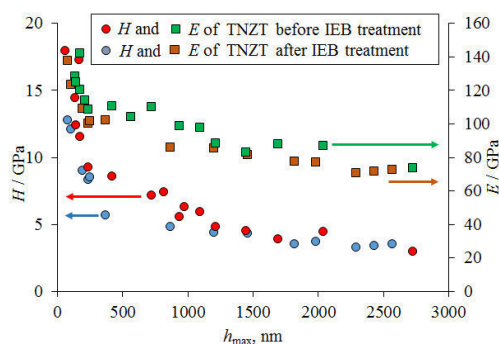


Рис. 2. График зависимости нанотвердости ( $H$ ) и значения модуля Юнга ( $E$ ) от глубины индентирования ( $h$ )

**Заключение.** В результате проведенных исследований рассчитано распределение частиц порошка TNZT по размерам. Определено, что доля мелких частиц ( $<10$  мкм) в два раза выше, чем доля частиц всех других размеров. Шероховатость исследуемых образцов сплава TNZT при обработке снижается приблизительно в 2 раза. Мы видим, что исследование обработки Ti сплавов ИЭП позволяет получить имплантаты с улучшенными упругими свойствами,  $E$  уменьшается приблизительно на 20 ГПа и равна 65 ГПа, а  $H$  при вдавливании уменьшается в  $\sim 1,5$  раза с 5,5 до 3,5 ГПа. Полученный  $E$  сплава TNZT в  $\sim 3$  раза превышает значение  $E$  для человеческой кости (10–30 ГПа), но при этом он в  $\sim 2$  раза ниже, чем показывают биомедицинские сплавы Ti6Al4V или ВТ6 (120 ГПа). Полученные данные свидетельствуют о том, что ИЭП может использоваться в качестве метода модификации поверхности и позволит улучшить фиксацию изделий на границе раздела «имплантат-кость», что приведет к снижению риска послеоперационных осложнений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ20-73-10223. Авторы благодарят Иванова Е. (Tosoh SMD Inc., GroveCity, Ohio, USA) за предоставленный порошок TNZT, Коптюга А.В. за изготовление образцов, Тюрина А.И., Коваля Н.Н. и Лидера А.М. за помощь в исследованиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rechlin J. et al. Fabrication of titanium-niobium-zirconium-tantalum alloy (TNZT) bioimplant components with controllable porosity by spark plasma sintering // Materials. – 2018. – V. 11. – №. 2. – P. 181.
2. Chen Z. et al. Microstructures and wear properties of surface treated Ti-36Nb-2Ta-3Zr-0.35 O alloy by electron beam melting (EBM) // Applied Surface Science. – 2015. – V. 357. – P. 2347-2354.



УДК 621.3.038.624

# МОНОХРОМАТИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ СМИТА-ПАРСЕЛЛА В ПРЕДВОЛНОВОЙ ЗОНЕ

М.И. Волков

Научный руководитель: профессор д.ф.-м.н. А.П. Потылицын  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: miv5@tpu.ru

## MONOCHROMATIC SMITH-PURCELL IN “PRE-WAVE” ZONE

M.I. Volkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Potylitsyn  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: miv5@tpu.ru

**Abstract.** *In the present paper were described effects of pre-wave zone of Smith-Purcell radiation generated moving electron beams parallel to the conductive target. Formulas for the calculation of the SPR spectrum from flat target with strips, which located in the same plane, are presented. Spectra were computed according these formulas with different values of distance to the detector are presented.*

**Введение.** При проведении экспериментов, связанных с генерацией излучения, важным фактором, значительно влияющим на результаты измерения является расстояние между источником излучения и детектором. В связи с этим были введены понятия дальней, ближней и предволновой зон. Однако, несмотря на наличие четкого определения, зоны не имеют точной границы и в зависимости от решаемой задачи могут иметь различные критерии, что затрудняет изучение этого вопроса.

В данной работе будут представлены результаты расчета монохроматичности излучения Сми́та-Парселла (ИСП), образующегося при движении электронного сгустка параллельно периодической проводящей мишени, при разных расстояниях между источником ИСП и детектором излучения.

**Экспериментальная часть.** Классическая электродинамика определяет дальнюю зону, как расстояние, на котором излучение можно рассматривать как суперпозицию сферических волн от точечного источника, а ближняя зона соответствует расстоянию, соизмеримому с длиной волны излучения. В случае, когда расстояние до детектора существенно превышает длину волны излучения, но недостаточно велико, чтобы рассматривать источник как точечный, используют понятие «предволновая зона». В работе [1] получена оценка расстояния  $R_{ff}$  между решеткой и детектором, соответствующего дальней волновой зоне для ИСП релятивистской частицы:

$$R_{ff} \gg N^2 d(1 + \cos \theta)n, \quad (1)$$

где  $N$  – число проводящих пластин (стрипов) мишени,  $d$  – период мишени,  $\theta$  – угол между плоскостью мишени и прямой, соединяющей центры мишени и детектора,  $n$  – порядок дифракции. Если условие 1 не выполняется, то расстояние соответствует или ближней, или предволновой зоне. Для расчета спектрального распределения ИСП была выбрана мишень в виде периодически расположенных стрипов шириной  $a$  с длиной  $M$ . Электронный пучок с энергией 5 МэВ, движется с относительной скоростью

$\beta = \frac{v}{c}$  параллельно проводящей мишени на расстоянии  $h$  от нее и взаимодействует с ней посредством кулоновского поля, размер которого  $\sim \gamma\lambda$  [2]. Схема генерации ИСП для данного случая представлена на рисунке 1. Для удобства были использованы две декартовы системы координат: для мишени и для детектора, координаты которых обозначены индексами «Т» и «D» соответственно.

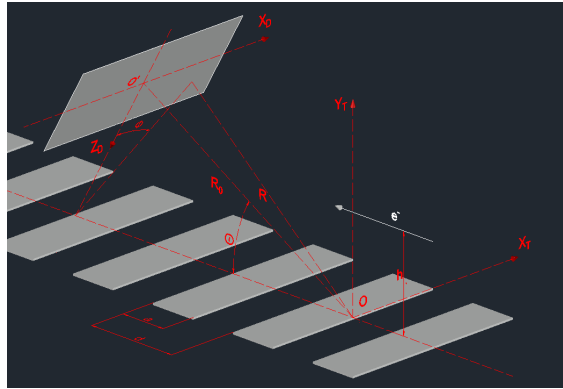


Рис. 1. Схема генерации ИСП для плоской мишени

Излучение от мишени характеризуется азимутальным и ориентационными углами  $\Phi$  и  $\theta$ , отсчитываемыми от центра мишени. Детектор на схеме представляет из себя прямоугольную плоскость, расположенную под углом  $\theta$  относительно мишени. Выражение для компонент электрического поля  $E_x^D$  и  $E_y^D$  ИСП на детекторе в декартовых координатах для мишени, представленной на рисунке 1, запишется в виде:

$$\begin{pmatrix} E_x^D \\ E_y^D \end{pmatrix} = const \int_{-\frac{M}{2}}^{\frac{M}{2}} \int_{-\frac{Nd}{2}}^{\frac{Nd}{2}} \left( \frac{X_T}{h} \right) \chi(Z_T) \frac{K_1 \left[ \frac{2\pi}{\beta\gamma\lambda} \sqrt{X_T^2 + h^2} \right]}{\sqrt{X_T^2 + h^2}} \text{Exp}[i\Delta\varphi] dX_T dZ_T \quad (2)$$

где  $N$  – число стрипов в решетке;  $K_1$  – модифицированная функция Бесселя 1-го порядка второго рода,  $\Delta\varphi$  – набег фазы;  $i$  – мнимая единица;  $\gamma$  – Лоренц фактор;  $\lambda$  – исследуемая длина волны излучения;  $\chi(Z_T)$  – функция, равная 1 на поверхности стрипов и равная 0 в остальных точках.

В случае дальней волновой зоне для  $R_0$  (расстояние между центрами  $O$  и  $O'$ ) выполняется условие:

$$R_0 \gg X_T, Z_T, X_D, Z_D \quad (3)$$

С учетом условия (3) выражение для набег фазы  $\Delta\varphi$  определяется следующим образом:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi R_0}{\lambda} \left( \frac{(Z_T \sin(\theta))^2 + X_T^2}{2R_0^2} - \frac{Z_T}{R_0} \cos(\theta) - \frac{Z_T Z_D}{R_0^2} \sin(\theta) - \frac{X_T X_D}{R_0^2} + \frac{Z_T}{\beta R_0} \right), \quad (4)$$

Для оценки расстояния, соответствующего дальней зоне и углу  $\theta = 90$  градусов, был произведен расчет критерия выполнения дальней зоны по формуле (1) для  $N = 25$  и  $d = 5$  мм, значение которого оставило 3125 мм. Подставляя формулу (4) в формулу (2) и производя численное интегрирование при заданных значениях параметров эксперимента, было получено спектральное распределение интенсивности ИСП для мишени в виде плоских стрипов в диапазоне длин волн от 4 до 6 мм ( $n = 1$ ). Для оценки предволновой зоны дополнительно был приведен расчет для расстояний 1562 мм и 312 мм. Значения параметров и полученные зависимости представлены на рисунке 2а. Степень монохроматичности линий ИСП для предволновой зоны составила  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 3,70\%, 3,86\%$  и  $11,60\%$  для спектров с  $R_0 = 3125$  мм, 1562 мм и 312 мм, соответственно. Теоретическое значение монохроматичности для дальней зоны составляет  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{0.89}{N} 100\% = 3,55\%$ . Из представленных

зависимостей видно, что при уменьшении расстояния до детектора ухудшается монохроматичность спектральной линии, которая становится менее симметричной.

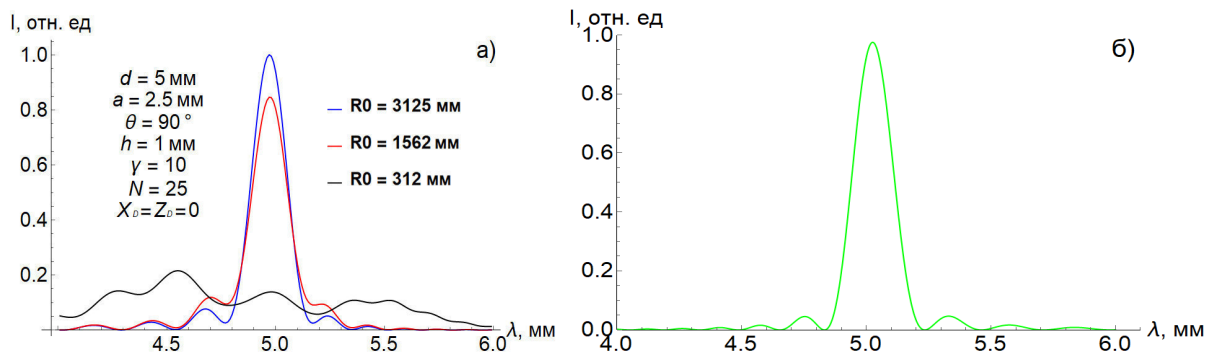


Рис. 2. Спектральные распределения интенсивности, полученные с учетом предволновой зоны (а) и для дальней зоны по модели поверхностных токов (б)

На рисунке 2б представлено спектральное распределение интенсивности для дальней волновой зоны по модели поверхностных токов при тех же условиях [3]. Из рисунка 2 видно, что спектры при больших значениях  $R_0$  практически совпадают со спектром, полученным для дальней волновой зоны, поскольку эффекты предволновой зоны практически перестают влиять на распределения.

**Результаты.** Проведено сравнение результатов расчета спектрального распределения ИСП в предволновой зоне и в дальней зоне. Получены спектры при различных расстояниях между решеткой и детектором для оценки влияния эффектов предволновой зоны, приведен спектр, соответствующий дальней зоне. Была вычислена монохроматичность спектральной линии ИСП, которая составила  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 3,70\%, 3,86\%$  и  $11,60\%$  для спектров с  $R_0 = 3125$  мм,  $1562$  мм и  $312$  мм соответственно, и теоретическое значение монохроматичности  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 3,55\%$ .

**Заключение.** Монохроматичность спектральной линии ИСП в ближней зоне ухудшается в несколько раз по сравнению со значением в дальней зоне. Теоретическое значение монохроматичности хорошо согласуется со значениями, полученными для предволновой зоны для спектров с  $R_0 > 0.5 \cdot N^2 d (1 + \cos(\theta)) n$ . Для достижения требуемой монохроматичности ИСП следует либо увеличить расстояние до детектора  $R_0$  либо применять оптическую схему подавления эффектов ближней зоны [4].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карловец Д.В., Потылицын А.П. Излучение Смита – Парселла в «предволновой» зоне // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 84. – С. 579-583.
2. Болотовский Б. М. Путь формирования и его роль в излучении движущихся зарядов // Труды ФИАН. – 1982. – Т. 140. – С. 95-139.
3. Потылицын А.П. Излучение электронов в периодических структурах. – Томск: Изд-во НТЛ, 2009. – 280 с.
4. Karataev P.V. Pre-wave effect in transition and diffraction radiation: Problems and solutions // Physics Letters A. – 2005. – P. 428–438.

УДК 681.5

**РАЗРАБОТКА СИСТЕМ ХОЛОДНОЙ ЭКСТРУЗИИ ВЯЗКИХ СРЕД  
В АДДИТИВНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**Н.В. Востров<sup>1</sup>, Д.В. Аверкин<sup>1,2</sup>, Д.В. Вишневецкий<sup>1</sup>Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. А.В. Солнышкин<sup>1</sup><sup>1</sup>Тверской Государственный Университет,

Россия, Тверь, ул. Желябова, 33, 170100

<sup>2</sup>Всероссийский НИИ физико-технических и радиотехнических измерений,

Россия, г.п. Менделеево, 141570

E-mail: Vostrov.NV@tversu.ru

**DEVELOPMENT OF COLD EXTRUSION SYSTEMS FOR VISCOUS MEDIUMS  
IN ADDITIVE MANUFACTURING**N.V. Vostrov<sup>1</sup>, D.V. Averkin<sup>1,2</sup>, D.V. Vishnevetskii<sup>1</sup>Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Solnyshkin<sup>1</sup><sup>1</sup>Tver State University, Russia, Tver, Zhelyabova st., 33, 170100<sup>2</sup>Russian metrological institute of technical physics and radio engineering, Russia, Mendeleevo, 141570

E-mail: Vostrov.NV@tversu.ru

**Abstract.** FFF (Fused Filament Fabrication) technology is the most affordable and open additive manufacturing technology in terms of modifiability and adaptability. This work is aimed to modernize the hardware of a 3D printer using FFF technology in order to create a cold extrusion system that will allow to print with low molecular weight and high molecular weight compounds-based solutions. The research has practical applications in the field of printing xerogels for encapsulating various active substances and printing liquid food materials. The authors examined the cold extrusion systems based on the pneumatic piston and the stepper motor. As a result of the work, the optimal printer configurations were determined for printing viscous mediums with funnel viscosities in the range from 55 seconds to 140 seconds.

**Введение.** Технология FFF (Fused Filament Fabrication) является самой доступной и открытой технологий аддитивного производства с точки зрения модифицируемости и адаптивности. Базовый принцип и преимущество технологии заключается в экструдировании материала на рабочую поверхность слой за слоем, что позволяет печатать объекты сложной геометрии, включая многокомпонентные сборки, а также закладывать печать разными материалами в рамках одной модели [1]. Еще несколько лет назад данная технология практически не применялась при проектировании конечных изделий и сложных функциональных компонентов, поскольку самыми распространенными используемыми материалами были: PLA (полилактида), ABS (акрилонитрил-бутадиен-стирол), PETG (полиэтилентерефталатгликоль) и FLEX (термопластический эластомер), которые не обладают достаточными физико-химическими свойствами для замены элементов, созданных по технологии SLS (селективное лазерное спекание) или SLM (селективное лазерное плавление). Данную проблему отчасти помог решить проект RepRap, который включал открытый исходный код и чертежи первых 3D-принтеров [2]. Основная идея проекта заключалась в том, чтобы создавать элементы каркасов и кинематики процесса печати на 3D-принтерах. Проект собрал

огромное количество энтузиастов, что позволило ускорить поиск наиболее эффективных конструкций последующих 3D-принтеров, а заодно и способствовало открытию новых возможностей для производителей материалов, которые сконцентрировались на инженерных пластиках. Так, с течением времени и в процессе лабораторных экспериментов появились высокотемпературные и композитные материалы, открывшие новые направления применения технологии FFF. В настоящее время доля использования недорогих полупромышленных и промышленных 3D-принтеров, работающих по технологии FFF, ежегодно растет на 20 - 28% [3] и находит свое применение в создании конечных изделий, а не только прототипировании. Данная работа направлена на модернизацию аппаратной части 3D-принтера, работающего по технологии FFF, с целью создания системы холодной экструзии, которая позволит печатать растворами низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений. Исследование имеет практическое применение в области печати криогелей для инкапсуляции различных активных веществ и печати жидких пищевых материалов.

**Экспериментальная часть.** В качестве рабочей платформы в работе использовался принтер MZ3D-360 у которого был удален заводской блок экструзии и заменен разрабатываемыми прототипами холодной экструзии. Авторами работы были рассмотрены холодные экструзионные системы, основанные на работе пневматического поршня и на работе шагового двигателя. В качестве камеры экструдера использовались медицинские шприцы на 20 мл, давление на шток поршня передавалось за счет движения нажимной пластины, которая, в свою очередь, приводилась в движение либо шаговым двигателем посредством ременной передачи, либо пневматическим поршнем. Дополнительными элементами пневматической системы являлись компрессор с ресивером и отдельный редуцирующий клапан, которым регулировалось давление в поршне. Материалом для тестирования систем являлось пищевое тесто. Использование готовых пищевых составов позволяло быстро варьировать условную вязкость экструдированного состава. Условная вязкость измерялась посредством вискозиметра ВЗ-246 с диаметром рабочего отверстия 4 мм. Адгезия рабочей поверхности принтера регулировалась посредством изменения температурного профиля от 80 град. Цельсия до 120 град. Цельсия. Дополнительными возможностями регулировки в обоих методах являлось варьирование сечения экструзионных сопел от 0,8 мм до 1,4 мм. Параметры процесса печати настраивались в слайсере Cura. В качестве ключевых параметров были использованы скорость экструзии, изменялась в диапазоне от 10 до 60 мм/с, и ширина внешних и внутренних стенок, которые составляли 1-2 толщины сопла, в зависимости от условной вязкости экструдированного состава. Также в качестве параметра был использован процент внутреннего заполнения модели, который в среднем составлял от 10% до 20%. Температура рабочего помещения составляла 23 град. Цельсия. Качество напечатанного объекта оценивалось по качеству структуры и по качеству заполнения по завершению процесса печати.

**Результаты.** Согласно полученным экспериментальным результатам, каждая из предлагаемых систем экструзии обладает рядом достоинств и недостатков. К достоинствам системы экструзии на основе работы пневматического поршня можно отнести равномерность подачи экструдированного материала вне зависимости от его условной вязкости в процессе печати объекта. Так, наилучшее качество напечатанного объекта достигалось при скорости нанесения слоя 20 мм/с и значениях условной вязкости состава от 55 секунд до 140 секунд. Температурный профиль рабочей поверхности для этого диапазона вязкостей составлял 120 град. Цельсия (верхний предел рабочей температуры платформы).



При значениях условной вязкости ниже указанного диапазона происходило «заливание» слоя, что затрудняло печать сложных форм и узлов модели. Возможное увеличение скорости печати слоя до 60 мм/с также не улучшало результат. При значениях условной вязкости выше 140 секунд наблюдалось недостаточное истечение жидкости из сопла экструдера, что приводило к его коксованию при контакте с нагретой поверхностью стола. Для вышеуказанных настроек были выбраны сечения экструзионных сопел 0,8 мм и 1 мм. Недостатками системы экструзии на основе работы пневматического поршня является настройка равномерной работы пневматического поршня – установлено, что верхний предел значения рабочего давления пневматической системы при работе с пищевым тестом составляет 0,4 бар. Также недостатком являлся «лаг» системы при открытии клапана подачи воздуха в поршень, что требовало выставление дополнительного времени задержки системы при старте печати. С этой точки зрения более перспективной системой является система экструзии на шаговом двигателе. Так, качество печати увеличивалось по мере увеличения условной вязкости состава от 55 секунд до 140 секунд при конфигурации экструдера с диаметром сопла 1,4 мм, скоростью печати слоя 20 мм/с и значении заполнения слоя объекта 10%.

**Заключение.** В работе были разработаны и исследованы различные системы холодной экструзии для вязких материалов. Определены оптимальные конфигурации принтера для печати жидкими составами с условной вязкостью в диапазоне от 55 секунд до 140 секунд. Установлено, что каждая из исследуемых систем обладает как достоинствами, так и недостатками. Проблемой при использовании шагового двигателя является настройка параметров принтинга при использовании очень текучих (условная вязкость ниже 30 секунд) и очень вязких составов (условная вязкость выше 135-150 секунд) – в первом случае наблюдается избыточное течение состава (при использовании пневматической системы это можно частично решить, уменьшив давление в поршне), во втором случае двигатель не может сдвинуть шток шприца. Предположительно, причина в использовании ременной передачи момента двигателя. При использовании пневматической системы эти проблемы возможно решить, увеличив диаметр сопла до значений 1,4 мм и выше или увеличив рабочее давление в системе до 0,6 бар и выше, однако это также может привести к избыточному течению состава в процессе печати. Исследования будут продолжены.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gibson I., Rosen D., Stucker B. Additive Manufacturing Technologies. 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing // Springer. – 2015. – 498 p.;
2. Pei E., Monzón M., Bernard A. Additive Manufacturing – Developments in Training and Education // Springer International Publishing AG, part of Springer Nature. – 2019 – 229 p.;
3. 3D printing trends. [Electronic resource]. - Access mode: <https://www.hubs.com/blog/3d-printing-trends-2020/>

УДК 538.915

**ВЛИЯНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ  
ПОВЕРХНОСТИ  $GdX_2Si_2$ , ГДЕ  $X$  – БЛАГОРОДНЫЙ МЕТАЛЛ**

А.Ю. Вязовская<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: с.н.с., к.ф.-м.н. М.М. Отроков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,

Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, 1, корп. М, 198504

E-mail: [alex\\_vyaz93@mail.ru](mailto:alex_vyaz93@mail.ru)

**INFLUENCE OF THE SPIN-ORBIT INTERACTION ON THE SURFACE ELECTRONIC  
STRUCTURE OF THE  $GdX_2Si_2$ , WHERE  $X$  – NOBLE METAL**

A.Yu. Vyazovskaya<sup>1,2</sup>

Scientific Supervisor: Senior Researcher, PhD. M.M. Otrokov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Saint Petersburg State University, Russia, St. Petersburg, Peterhof, st. Ulyanovskaya, 1, bldg. M, 198504

E-mail: [alex\\_vyaz93@mail.ru](mailto:alex_vyaz93@mail.ru)

**Abstract.** *Within the framework of ab initio calculations, we studied the magnetic and electronic structure of  $GdX_2Si_2$  ( $X = Cu, Ag, Au$ ) compounds with focus on the influence of spin-orbit effects on the electronic structure of the (001) surface. It was found that all three compounds under consideration exhibit intralayer antiferromagnetism, which, however, does not significantly affect the electronic structure of the  $GdX_2Si_2$  (001) surface near the Fermi level. It is shown that the spin-orbit splitting of two-dimensional states at  $GdX_2Si_2$  (001), characterized by a combination of intrinsic spin-orbit splitting with a Bychkov-Rashba splitting, increases with an increase in the atomic number of the noble metal.*

**Введение.** В последнее время широко исследуются соединения из семейства  $REX_2Si_2$  ( $RE$  – редкоземельный элемент,  $X$  – переходный металл) [1-6]. Кремниевая поверхность (001) этих соединений является платформой для систематического исследования спин-орбитальных эффектов, включая эффект Бычкова-Рашбы. Особенностью указанных систем является возможность контроля силы спин-орбитального взаимодействия (СОВ) посредством изменения состава. Так, спин-орбитальные эффекты будут слабо выражены в соединениях с  $Co$ , а в соединениях с  $Ig$  будут выражены значительно сильнее.

Также привлекательными с точки зрения исследования влияния спин-орбитальных эффектов на электронную структуру являются соединения  $GdX_2Si_2$  ( $X$  – благородные металлы  $Cu, Ag, Au$ ). Эти соединения изоструктурны по отношению к интерметаллидам  $REX_2Si_2$  ( $RE$  – редкоземельный элемент,  $X$  – переходный металл). Возможность изменять благородный металл в составе соединения в рамках одной группы позволит исследовать влияние усиления СОВ на электронную структуру. Однако, электронная структура этих соединений не изучена, а магнитная структура экспериментально изучена не для всех этих соединений.

В связи с вышесказанным в данной работе проведено первопринципное исследование магнитной и электронной структуры соединений  $\text{GdX}_2\text{Si}_2$  ( $X = \text{Cu, Ag, Au}$ ). Особое внимание уделяется влиянию спин-орбитальных эффектов на электронную структуру поверхности (001).

**Методы и детали расчета.** Расчеты проводились в рамках метода проекционных плоских волн, реализованного в комплексе программ VASP [7, 8]. Для учета обменно-корреляционных эффектов использовалось обобщенное градиентное приближение в форме Пердью-Бурка-Эрнцера. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки, а СОВ учитывалось по методу второй вариации.  $4f$  состояния Gd описывались методом GGA+U ( $U = 6.7$  эВ и  $J = 0.7$  эВ). Для моделирования электронной структуры поверхности использовалась асимметричная 32-слойная пленка, оканчивающаяся либо слоем атомов Gd, либо Si [1, 2].

**Результаты.** Исследование магнитного порядка проводилось путем расчетов полных энергий трех наиболее вероятных для рассматриваемого класса соединений магнитных конфигураций – ферромагнитной (ФМ), антиферромагнитной четвертого типа (АФМIV) и межслоевой антиферромагнитной конфигурации (АФМИ) [9]. Показано, что для всех трех рассматриваемых соединений энергетически выгодно АФМIV упорядочение. Для  $\text{GdCu}_2\text{Si}_2$  и  $\text{GdAu}_2\text{Si}_2$  полученный результат качественно согласуется с экспериментом [9, 10].

Для рассматриваемых соединений величина спиновых расщеплений поверхностных состояний возрастает с увеличением атомного номера благородного металла в составе интерметаллида. Например, собственное спин-орбитальное расщепление поверхностных резонансных состояний в точке  $\bar{\Gamma}$  составляет 0,44 эВ, 0,07 эВ и 0,04 эВ для систем с Au, Ag и Cu соответственно. Расчеты для АФМIV конфигурации показывают, что этот магнитный порядок оказывает незначительное влияние на электронную структуру поверхности вблизи уровня Ферми, поэтому далее влияние спин-орбитальных эффектов рассмотрено для парамагнитного случая.

Особенностями кремниевой поверхности являются три двукратно вырожденных поверхностных состояния в объемной запрещенной щели в окрестности точки  $\bar{M}$ , а также два поверхностных резонансных состояния – электронное и дырочное, вырожденные при энергии  $\sim -1.6$  эВ в точке  $\bar{\Gamma}$ . При включении СОВ, возникает собственное спин-орбитальное расщепление величиной около 0,44 эВ. При отдалении от точки  $\bar{\Gamma}$  наблюдается снятие двукратного вырождения по спину. Анализ спиновой текстуры показал, что рассматриваемое расщепление имеет вид, характерный для расщепления по типу Бычкова-Рашбы.

Собственное спин-орбитальное расщепление в чистом виде было продемонстрировано на примере нестехиометрической трехслойной пленки Si-Au-Si, которая является минимальной структурной единицей, необходимой для образования состояний в точке  $\bar{\Gamma}$  [4]. При поднесении к такому трехслойному блоку слоя атомов Gd происходит нарушение инверсионной симметрии, что приводит к появлению расщепления по типу Бычкова-Рашбы.

Приведенные выше результаты анализа спин-орбитальных расщеплений поверхностных состояний в точке  $\bar{\Gamma}$  справедливы также и для двух состояний, вырожденных в точке  $\bar{M}$  в отсутствие СОВ при энергии  $\sim 1,3$  эВ. Лежащее выше по энергии третье состояние, испытывает чистое расщепление по типу Бычкова-Рашбы в окрестности точки  $\bar{M}$ .

**Заключение.** В рамках расчетов из первых принципов проведено исследование магнитной и электронной структуры соединений  $\text{GdX}_2\text{Si}_2$  ( $X = \text{Cu, Ag, Au}$ ) с акцентом на влияние спин-орбитальных

эффектов на электронную структуру поверхности (001). Установлено, что рассматриваемые соединения демонстрируют внутрислойное антиферромагнитное упорядочение, которое оказывает незначительное влияние на электронную структуру поверхности вблизи уровня Ферми. Спин-орбитальное расщепление состояний на кремниевой поверхности  $\text{GdX}_2\text{Si}_2(001)$  характеризуется сочетанием собственного спин-орбитального с расщеплением по типу Бычкова-Рашбы, а его величина возрастает по мере увеличения атомного номера благородного металла в составе интерметаллида. Для резонансного состояния в точке  $\bar{\Gamma}$ , формирующегося в трехслойной нестехиометрической пленке Si-Au-Si, удалось в чистом виде показать собственное спин-орбитальное расщепление этих состояний. При переходе к более толстым стехиометрическим пленкам к последнему за счет нарушения инверсионной симметрии добавляется расщеплением по типу Бычкова-Рашбы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-32-90251.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chikina A. et al. Strong ferromagnetism at the surface of an antiferromagnet caused by buried magnetic moments // Nature Communication. – 2014. – V. 5., № 3171. – P. 1–5.
2. Güttler M. et al. Robust and tunable itinerant ferromagnetism at the silicon surface of the antiferromagnet  $\text{GdRh}_2\text{Si}_2$  // Scientific Reports. – 2016 – V. 6. – P. 24254.
3. Generalov A. et al. Spin Orientation of Two-Dimensional Electrons Driven by Temperature-Tunable Competition of Spin–Orbit and Exchange–Magnetic Interactions // Nano letters. – 2017. – V. 17., №. 2. – P. 811–820.
4. Vyazovskaya A. Yu. et al. Origin of two-dimensional electronic states at Si-and Gd-terminated surfaces of  $\text{GdRh}_2\text{Si}_2(001)$  // Physical Review B. – 2019. – V. 100., №. 7. – P. 075140.
5. Schulz S. et al. Emerging 2D-ferromagnetism and strong spin-orbit coupling at the surface of valence-fluctuating  $\text{EuIr}_2\text{Si}_2$  // npj Quantum Materials. – 2019. – V. 4., №. 1. – P. 1–8.
6. Schulz S. et al. Classical and cubic Rashba effect in the presence of in-plane 4f magnetism at the iridium silicide surface of the antiferromagnet  $\text{GdIr}_2\text{Si}_2$  // Physical Review B. – 2021. – V. 103., №. 3. – P. 035123.
7. Kresse, G. et al. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – P. 11169–11186.
8. Kresse, G. et al. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1999. — V. 59. — P. 1758–1775.
9. Takeda Y. et al. Calorimetric Study in Single Crystalline  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$  (R: Rare Earth) // Journal of the Physical Society of Japan. – 2008. – V. 77., №. 10. – P. 104710.
10. Rotter M. et al. Dipole interaction and magnetic anisotropy in gadolinium compounds // Physical Review B. – 2003. – V. 68., №. 14. – P. 144418.

УДК 538.9

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕЛКИХ  
И КРУПНЫХ СВС-TiNi ГРАНУЛ**А.С. Гарин, Е.С. Марченко, Г.А. Байгонакова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Е.С. Марченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: stik-020@mail.ru

**STRUCTURAL-PHASE FEATURES OF THE SURFACE LAYER OF SMALL  
AND LARGE SHS-TiNi GRANULES**A.S. Garin, E.S. Marchenko, G.A. Bajgonakova

Scientific adviser: docent, PhD. E.S. Marchenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: stik-020@mail.ru

**Abstract.** *This work presents a study of the composition and structure of SHS-TiNi surface layers obtained under different initial conditions. It was established by the GIXRD method that the effect of reaction gases in small porous SHS-TiNi samples is minimal; therefore, the volume fraction of the surface oxycarbonitride  $Ti_4Ni_2O(C, N)$  layer is much lower. In the large-porous samples of SHS-TiNi, the amorphous-nanocrystalline oxycarbonitride phase  $Ti_4Ni_2O(C, N)$  is the main phase of the surface layers of large granules with a degree of crystallinity up to 70 %. It was found in large-porous SHS-TiNi samples that the  $Ti_4Ni_2O(C, N)$  phase is the main phase of the surface layers of large granules. The presence of glass and cermet phases was found in small porous samples:  $NiSi_2$ ,  $NaAlSiO(SO_4)$ ,  $SiO_2$ ,  $MgSi_2$ ,  $CaCO_3$ .*

**Введение.** Пористые сплавы никелида титана за счёт хорошей биосовместимости успешно решают задачи в медицине в области замещения поврежденных или утраченных костных тканей. Пористый никелид титана, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-TiNi), кроме реологического подобия с биологическими тканями обладает высокой биохимической стойкостью, которая позволяет ему длительное время функционировать в живом организме.

Ранее обнаружено, что поверхность пористого никелида титана в процессе реакционного синтеза покрывается сплошным наноструктурным слоем интерметаллических оксикарбонитридов и конденсированными газовыми примесями [1, 2]. Плотный слой интерметаллических оксикарбонитридов обладает высокой коррозионной стойкостью и делает возможной интеграцию пористого сплава с биологическими тканями, и благодаря малой толщине не снижает реологических свойств сплава. Изучение состава и структуры поверхностных слоев СВС-TiNi, полученных при разных начальных условиях, является актуальной задачей, так как результаты этих исследований используют при оценке биосовместимости имплантатов, выполненных из данных сплавов. Сравнительный анализ является основным доказательством количественных и качественных изменений фазового состава при укрупнении пористого каркаса.



**Материалы и методы.** Крупнопористый и мелкопористый пористый никелид титана с изотропной структурой готовили методом СВС в режиме послойного горения при температурах нагрева от (450 – 480) °С из порошков титана марки ПТОМ-2 и никеля марки ПНК ОТ-4. Структурно-фазовый состав поверхности сплавов исследовали методом рентгеновского фазового анализа в геометрии скользящего падения луча (GIXRD) под малыми углами на дифрактометрах Bruker AXS D8 Discover и Shimadzu XRD-6000 с использованием баз данных PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Метод GIXRD относится к самым надежным и широко распространенным методам исследования атомной структуры сверхтонких пленок и поверхностных эпитаксиальных слоев. Однако трудность доступа к поверхности пор осложняет исследование поверхности пористого каркаса СВС-TiNi стандартными методиками GIXRD и делает дифрактограммы мало информативными. Для облегчения доступа рентгеновского луча к поверхности пористые образцы дезинтегрированы на гранулы (рис. 1). Крупные гранулы получали дезинтеграцией СВС-TiNi с крупными порами, мелкие гранулы – дезинтеграцией СВС-TiNi с мелкими порами.

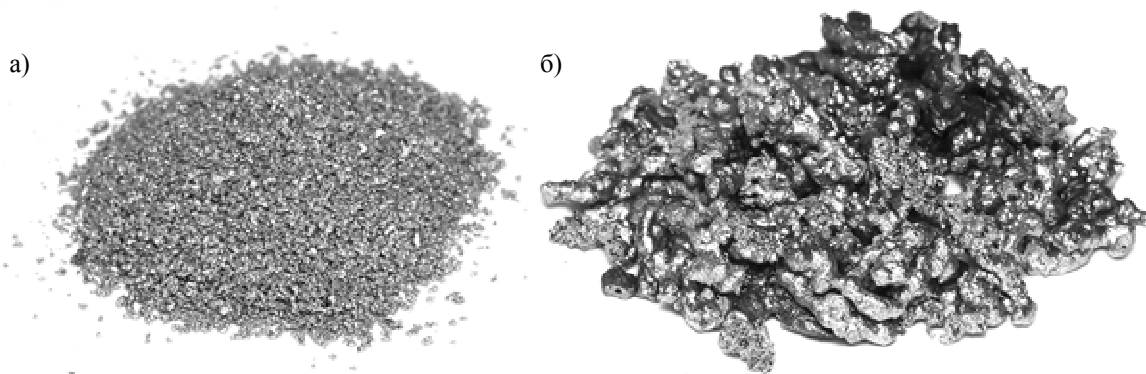


Рис. 1. Дезинтегрированные гранулы мелкопористого (а) и крупнопористого (б) никелида титана

**Результаты и обсуждение.** Получены дифрактограммы с крупных и мелких гранул СВС-TiNi по стандартной методике GIXRD под углами 0,3 и 1,0 град к поверхности (рис. 2). Установлено, что структурно-фазовый состав поверхности крупных и мелких гранул отличается. Характерной структурной особенностью поверхностных слоев крупных гранул на глубине около 30 и 100 нм является присутствие рентгеноаморфной и кристаллических фаз  $Ti_4Ni_2O(C, N)$  и  $TiO$ .

Рентгеноаморфную структуру характеризует аморфное гало в области начальных углов  $2\Theta < 38^\circ$  и аморфное кольцо на микродифракционной картине [3]. Под влиянием примесей O, N, C, Si, Al в зоне структурирования слой перитектического расплава вокруг зерен TiNi покрывается тонкой аморфной пленкой. Затем под тепловым воздействием реакционных газов пленка кристаллизуется, сохраняя остаточную аморфную фазу, и становится аморфно-нанокристаллической. Степень кристалличности поверхностных слоев уменьшается от поверхности в глубину. Интерметаллическая нанокристаллическая оксикарбонитридная фаза  $Ti_4Ni_2O(C, N)$  является основной фазой поверхностных слоев крупных гранул. Кроме того, на дифрактограммах выявлены дифракционные отражения от двух интерметаллидов матрицы TiNi B2 и R. Их присутствие объясняется тем, что при дезинтеграции сплава появляются сколы пористого каркаса свободные от поверхностного оксикарбонитридного слоя.

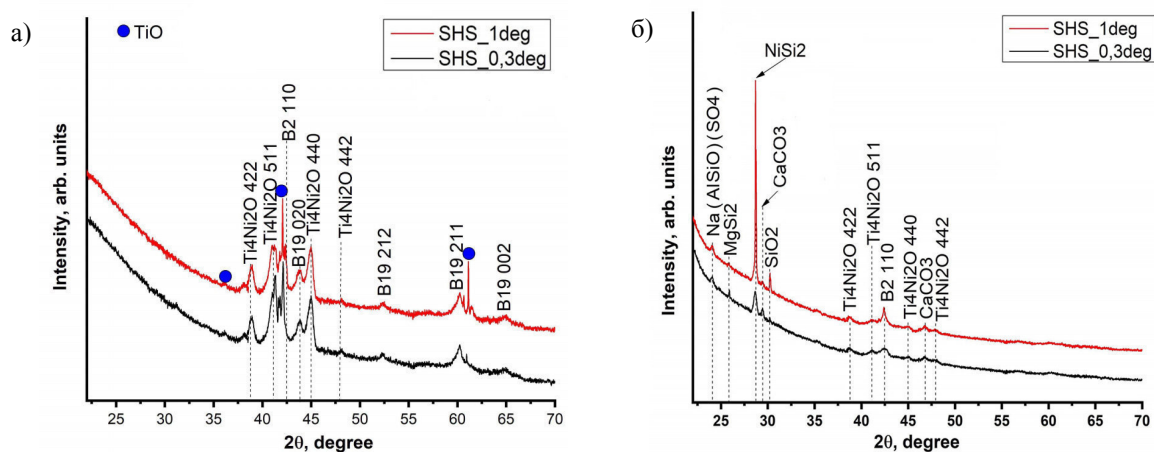


Рис. 2. GIXRD-спектр измельченных гранул, полученных из крупнопористого (а) и мелкопористого (б) CBC-TiNi, при угле скольжения 0,3 град (черная кривая) и 1 град (красная кривая)

Поверхностные слои мелких гранул отличаются низкой степенью кристалличности, малым содержанием нанокристаллической интерметаллической фазы  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$  и практически отсутствием фаз матрицы TiNi. Отличительной структурно-фазовой особенностью поверхности мелких гранул является наличие стекло- и металлокерамических фаз различного состава:  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{NaAlSiO}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgSi}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  (рис. 2). Уширенные малоинтенсивные дифракционные максимумы отражений фазы  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$  на разной глубине поверхности свидетельствуют о малом размере кристаллитов в нанокристаллическом состоянии.

**Заключение.** Методом GIXRD установлено, что в мелкопористых образцах CBC-TiNi влияние реакционных газов минимально, поэтому объемная доля поверхностного оксикарбонитридного слоя  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$  значительно ниже. В крупнопористых образцах CBC-TiNi аморфно-нанокристаллическая оксикарбонитридная фаза  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$  является основной фазой поверхностных слоев крупных гранул со степенью кристалличности до 70 %.

Результаты были получены в рамках выполнения госзадания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0022.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kokorev O.V., Khodorenko V.N., Baigonakova G.A., Marchenko E.S. Metal-glass-ceramic phases on the surface of porous TiNi-based SHS-material for carriers of cells // Russ. Phys. J. – 2019. – V. 61., №6. – P. 1734–1741.
2. Gunther V., Yasenchuk Yu., Chekalkin T., Marchenko E., Gunther S., Baigonakova G., Hodorenko V., Kang J. H., Weis S., Obrosof A. Formation of pores and amorphous-nanocrystalline phases in porous TiNi alloys made by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) // Advanced Powder Technology. – 2019. – V. 30., №4. – P. 673–680.
3. Casavola M. Topologically controlled growth of magnetic-metal-functionalized semiconductor oxide nanorods // Nano Lett. – 2007. – V. 7., №5. – P. 1386–1395.

УДК 530.145

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ $C_2H_3D$

П.А. Глушков

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н., Е.С. Бехтерева  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: [pag14@tpu.ru](mailto:pag14@tpu.ru)

## DETRMINATION OF THE PARAMETERS OF THE GROUND STATE OF $C_2H_3D$ MOLECULE

P.A. Glushkov

Научный руководитель: Prof., Dr. E.S. Bekhtereva  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: [pag14@tpu.ru](mailto:pag14@tpu.ru)

**Abstract.** *Present study dedicated to analysis of  $C_2H_3D$  molecule spectra and determination of the parameters of the ground vibrational state of the molecule. In total, positions of more than 10000 transitions were determined. 1037 ground state combination differences were used to improve ground state parameters of the molecule.*

**Введение.** Одной из важных задач молекулярной спектроскопии высокого разрешения являются спектроскопические исследования молекулы этилена  $C_2H_4$ , которые проводятся на протяжении многих лет [1]. Эту молекулу обнаруживали в атмосферах различных планет солнечной системы [2] и различных объектов за ее пределами. Определенная доля этилена попадает в атмосферу Земли в результате деятельности человека. Поэтому четкое определение линий поглощения этилена в спектрах смеси газов является необходимым и требует выполнения высоко-точных исследований спектров этилена. Помимо сбора и обработки экспериментальной информации как таковой, важной целью является получение параметров потенциальной функции молекулы. Для определения параметров и построения функции потенциальной энергии необходима информация не только о материнской молекуле, но и ее изотопологах. Изотополог  $C_2H_3D$  представляет интерес ввиду недостатка имеющейся в настоящее время высокоточной информации о положениях линий и их интенсивностях в спектрах поглощения. Максимальные квантовые числа  $J$  и  $K_a$  при анализе спектров в предыдущих работах [3] составляют 35 и 20 соответственно.

Таким образом, целью данной работы, является анализ фундаментальных полос  $\nu_4$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_{10}$  молекулы  $C_2H_3D$ , а именно, на основе данных интерпретации необходимо определить комбинационные разности и улучшить параметры основного колебательного состояния молекулы  $C_2H_3D$ .

**Экспериментальная часть.** Для проведения исследований были зарегистрированы несколько спектров. Первый спектр, обозначенный как «018» записан на Фурье-спектрографе Bruker125HR в техническом университете Бруншвейга, Германия. Разрешение спектра составило  $0,0015\text{ см}^{-1}$ , при этом количество сканов составило 1000 при длине пути 4 метра. Температура в ячейке при регистрации поддерживалась на уровне  $21,9 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ , давление 0,04 мбар. В газовой смеси, помимо исследуемой молекулы содержались углекислый газ и вода в количестве не более 0,1% от общего объема вещества. Подобная чистота образца газа (99,9%) превосходит уровень чистоты в известных ранее работах (98%),

что также играет роль в улучшении качества получаемой информации. Данный спектр отлично подходит для изучения таких полос как  $\nu_7$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_4$ .

Спектр «019» во многом похож на спектр «018», но главным отличием является почти десятикратное увеличение давления. Такое увеличение давления отлично подходит для исследования интенсивностей линий в полосе  $\nu_{10}$ , но в том числе было использовано для анализа более слабых линий в убывающих ветвях сильных полос, линий с большими значениями квантового числа J.

**Результаты.** В результате анализа полос  $\nu_4$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_{10}$  были определены положения более 10000 линий. Максимальные квантовые числа J и  $K_a$  проинтерпретированных линий составили 42 и 28 соответственно, для полос  $\nu_4$  и  $\nu_6$ . Для всех полос в данной работе удалось превзойти предыдущие показатели по обоим квантовым числам. Также были улучшены параметры основного колебательного состояния молекулы. Для этого были использованы комбинационные разности в количестве 1037, полученные из анализа экспериментальных спектров. Получены константы основного состояния вплоть до вкладов, содержащих степени операторов углового момента 6 порядка. В таблице 1 представлены параметры основного колебательного состояния, рассчитанные на основе микроволновых данных в работе [4], определенные авторами работы [5] и расчет из экспериментальных данных настоящей работы. Из данных таблицы видно, что количество переходов, вовлеченных в фитинг в данной работе в два раза уступает количеству переходов, используемых в работе [5], однако качество спектров и большие значения квантовых чисел при интерпретации обеспечивают преимущество новых параметров. Более того, рассчитанное среднеквадратичное отклонение при восстановлении параметров основного состояния улучшилось на порядок в сравнении с предыдущей работой.

Таблица 1

Список параметров основного состояния молекулы  $C_2H_3D$ . Единицы измерения  $cm^{-1}$

Параметр	Микроволновые данные [4]	Значение из работы [5]	Экспериментальные результаты
$A$	4,005888(2)	4,0058896(8)	4,00588802(17)
$B$	0,9163250(9)	0,9163247(2)	0,916325131(41)
$C$	0,7437726(6)	0,7437730(2)	0,743772350(53)
$\Delta_J \times 10^5$	0,130(2)	0,12941(5)	0,129547(15)
$\Delta_{JK} \times 10^5$	0,60(2)	0,6023(6)	0,60440(12)
$\Delta_K \times 10^4$	0,706(1)	0,7069(3)	0,704840(22)
$\delta_J \times 10^6$	0,28(2)	0,2839(2)	0,284258(88)
$\delta_K \times 10^5$	0,81(1)	0,789(2)	0,8108(11)
$H_J \times 10^{11}$	-	0,21(5)	0,320(13)
$H_{JK} \times 10^{10}$	-	0,58(8)	0,168(24)
$H_{KJ} \times 10^9$	-	-0,53(5)	-0,760(82)
$H_K \times 10^8$	-	0,70(4)	0,5332(60)
$h_J \times 10^6$	-	-	0,293(61)
$h_{JK} \times 10^6$	-	-	0,1180(83)
$h_K \times 10^6$	-	-	0,1354(79)
Количество инфракрасных переходов	-	2026	1037
Среднеквадратичное отклонение	-	0,00047	0,000062

**Заключение.** В работе выполнен анализ пяти фундаментальных полос поглощения  $\nu_4$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_{10}$ . Благодаря уникальным современным спектрам удалось существенно пополнить информацию о возможном поглощении молекулы  $C_2H_3D$  в диапазоне 600-1500  $cm^{-1}$ . На основе экспериментальных переходов с основного колебательного на возбужденные колебательно-вращательные уровни определены с высокой точностью 1037 комбинационных разностей, послуживших входящей информацией для улучшения параметров основного колебательного состояния. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ № 290-М.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ulenikov O.N. et al. Extended analysis of the lowest bands of  $12C_2H_4$ : Line strengths, widths, and shifts in the  $\nu_7$ ,  $\nu_{10}$ , and  $\nu_4$  bands // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2019. – V. 239. – P. 106657
2. Stern S.A. et al. The Pluto system: Initial results from its exploration by New Horizons // Science. – 2015. – V. 350. – No. 6258. – P. aad1815
3. Tan T.L., Lebron G.B. The high-resolution FTIR spectrum of the  $\nu_6$  band of  $C_2H_3D$  // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2010. – V. 263., №. 2. – P. 160-165.
4. Hirota E. et al. Microwave spectra of deuterated ethylenes: Dipole moment and  $r_z$  structure // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1981. – V. 89., No. 1. – P. 223-231.
5. Lebron G.B., Tan T.L. Improved rovibrational constants for the  $\nu_{12}$  band of  $C_2H_3D$  // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2011. – V. 265., №. 1. – P. 55-57.



УДК 620.193

**АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК**А.С. ГренадёрИнститут сильноточной электроники СО РАН,  
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055E-mail: [1711Sasha@mail.ru](mailto:1711Sasha@mail.ru)**ANTICORROSION PROPERTIES OF SILICON-CARBON FILMS**A.S. GrenadyorovInstitute of High Current Electronics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia, Tomsk,  
Akademicheskoy Avenue, 2/3, 634055E-mail: [1711Sasha@mail.ru](mailto:1711Sasha@mail.ru)

**Abstract.** This work is devoted to the deposition and studied of the  $a\text{-C:H:SiO}_x$  films corrosion properties deposited on stainless steel AISI 316L. The  $a\text{-C:H:SiO}_x$  coating deposition onto the steel surface improved its anticorrosive properties, in particular, reduced the corrosion rate from  $11.3 \cdot 10^{-4}$  to  $61.7 \cdot 10^{-6}$  mm/year.

**Введение.** Алмазоподобные углеродные пленки DLC привлекают интерес во многих сферах деятельности, в том числе и в медицине, благодаря высокой износостойкости, коррозионной стойкости, хорошей биосовместимости и другим интересным свойствам [1]. В качестве подложек используют различные материалы в их числе кремний, стекло, алюминий, сталь, титан, сплавы на основе титана и т.д. В последние годы для медицины наиболее интересными считается сталь марки AISI 316L и титановый сплав Ti-6Al-4V, применяемые в ортопедии, кардиологии и т.д. [1]. Проводится много исследований, касающихся изучения механических, трибологических и коррозионных свойств таких материалов в различных условиях эксплуатации после нанесения покрытий, в том числе DLC [2]. Авторы этих работ отмечают положительный эффект нанесения DLC покрытий, но указывают на серьезный недостаток, связанный с адгезионной прочностью. Известно, что нанесение DLC пленок толщиной около 1 мкм и больше является серьезной проблемой, поскольку пленки имеют высокие внутренние напряжения сжатия [3]. Это сказывается на ограниченной адгезионной прочности и, соответственно, на долговечности DLC пленок.

Одним из способов снижения уровня внутренних напряжений является легирование матрицы различными элементами, например, Si или  $\text{SiO}_x$ . Это способствует улучшению адгезионной прочности и биосовместимости, а также повышению термостабильности за счет образования соединений Si-C и  $\text{SiO}_x$  [4]. Так в одной из работ [5] показано влияние содержания кремния в структуре DLC на коррозионную стойкость стали 316L. Установлено, что включение  $\text{SiO}_x$  фазы способствует снижению скорости коррозии. В работе [6] исследовалось влияние содержания кремния в структуре DLC на механические свойства стали 316L, модифицированной с помощью нанесения пленки. Было продемонстрировано увеличение адгезионной прочности при повышении содержания кремния в пленке. Кроме этого, было показано, что полученные образцы не оказывают бактерицидного действия. В другой работе этих же авторов [7] исследовалось влияние содержания кремния в структуре DLC, нанесенных на сталь 316L, на

структуру, адгезию тромбоцитов и жизнедеятельность эндотелиальных клеток. Было показано, что полученные пленки, не зависимо от содержания кремния, не являются цитотоксичными. Тем не менее, увеличение содержания кремния приводит к снижению активации тромбоцитов и их адгезии, при этом пролиферация эндотелиальных клеток существенно не отличается.

Данная работа посвящена нанесению  $a\text{-C:H:SiO}_x$  пленок на нержавеющую сталь марки 316L методом PACVD с использованием импульсного биполярного смещения подложки и исследованию антикоррозионных свойств полученных образцов.

**Экспериментальная часть.** В качестве подложек использовалась сталь марки AISI 316L размером  $20 \times 20 \times 2$  мм<sup>3</sup>. Подложки стали механически обрабатывались с помощью наждачной бумаги P2500. Перед загрузкой в вакуумную камеру все образцы подвергались очистке в ультразвуковой ванне, наполненной сначала изопропиловым спиртом, затем ацетоном и дистиллированной водой. Очистка длилась в течение 10 минут в каждой среде. Затем подложки осушались потоком воздуха для удаления оставшихся на их поверхности капель воды.

После этого подложки закреплялись на проводящий держатель образцов диаметром 120 мм и осуществлялась откачка вакуумной камеры до предельного остаточного давления  $10^{-2}$  Па с использованием турбомолекулярного насоса. Перед нанесением  $a\text{-C:H:SiO}_x$  пленки производилась очистка поверхности подложек в плазме аргона. Технологические параметры ионной очистки и процесса нанесения пленки подробно описаны в работе [8].

**Результаты.** Ранее нами было показано, что нанесение  $a\text{-C:H:SiO}_x$  плёнки позволяет повысить механические и трибологические свойства на подложках кремния, титана и нержавеющей стали марки 12X18H10T [8, 9].

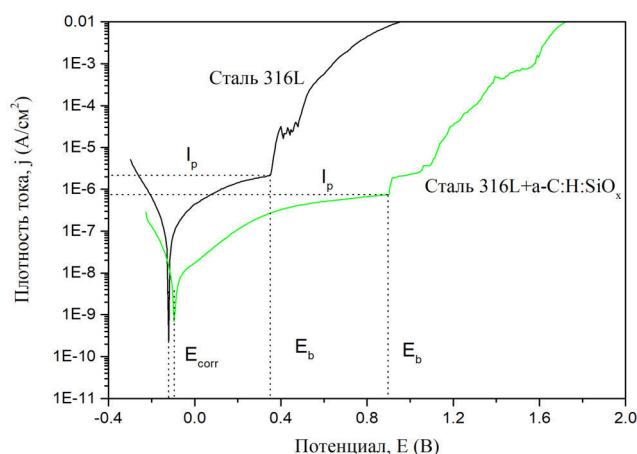


Рис. 1. Поляризационные кривые исходного образца стали AISI 316L и образца стали с нанесенной  $a\text{-C:H:SiO}_x$  плёнкой в растворе 0.5M NaCl при комнатной температуре

Из литературы известно, что нанесение тонких плёнок на различные изделия, в том числе медицинские имплантаты, позволяет повысить антикоррозионные свойства в агрессивных условиях среды. Интерес использования  $a\text{-C:H:SiO}_x$  плёнок в медицине заключается в возможности одновременно повысить механические, трибологические и антикоррозионных свойства имплантатов. На рисунке 1 представлены поляризационные кривые для необработанного образца стали AISI 316L и покрытого  $a\text{-C:H:SiO}_x$  плёнкой. Важными параметрами потенциодинамического метода исследования коррозионных

свойств материалов являются сопротивление поляризации  $R_p$ , плотность тока пассивации  $j_p$ , потенциал пробоя  $E_b$ , плотность тока коррозии  $j_{\text{corr}}$  и потенциал коррозии  $E_{\text{corr}}$ . Высокие значения  $R_p$  и  $E_b$ , а также низкие значения  $j_{\text{corr}}$  прогнозируют антикоррозионные свойства материала. Из рисунка 1 можно заметить, что нанесение а-С:H:SiO<sub>x</sub> плёнки на сталь AISI 316L приводит к снижению  $j_{\text{corr}}$  с  $1.1 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> до  $6 \times 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>, снижению  $j_p$  с  $2.2 \times 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> до  $7 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>, а также повышению  $E_b$  с 352 до 901 мВ. Полученные данные свидетельствуют об антикоррозионных свойствах а-С:H:SiO<sub>x</sub> плёнки.

**Заключение.** Таким образом, показано, что нанесение а-С:H:SiO<sub>x</sub> плёнки на поверхность стали AISI 316L способствует повышению антикоррозионных свойств в растворе 0.5М NaCl, в частности снижению  $j_{\text{corr}}$  с  $1.1 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> до  $6 \times 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>, снижению  $I_p$  с  $2.2 \times 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> до  $7 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>, а также повышению  $E_b$  с 352 до 901 мВ. Соответственно, это приводит к снижению скорости коррозии стали марки 316L с  $11.3 \cdot 10^{-4}$  до  $61.7 \cdot 10^{-6}$  мм/год.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lepicka M., Gradzka-Dahlke M., Pieniak D., Paserbiewicz K., Niewczas A. Effect of mechanical properties of substrate and coating on wear performance of TiN- or DLC-coated 316LVM stainless steel // *Wear*. – 2017. – V. 382-383. – P. 62-70.
2. Ding H.H., Fridrici V., Guillon G., Sao-Joao S., Geringer J., Fontaine J., Kapsa Ph. Investigation on mechanical properties of tribofilm formed on Ti-6Al-4V surface sliding against a DLC coating by nano-indentation and micro-pillar compression techniques // *Wear*. – 2019. – V. 432-433. – Article ID. 202954.
3. Constantinou M., Pervolaraki M., Koutsokeras L. et al. Enhancing the nanoscratch resistance of pulsed laser deposited DLC films through molybdenum doping // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – V. 330. – P. 185-195.
4. Meskinis S., Tamuleviciene A. Structure, Properties and Applications of Diamond Like Nanocomposite (SiO<sub>x</sub> Containing DLC) Films: A Review // *Materials science*. – 2011. – V. 17. – №4. – P. 358-370.
5. Batory D., Jedrzejczak A., Kaczorowski W., Kolodziejczyk L., Burnat B. The effect of Si incorporation on the corrosion resistance of а-С:H:SiO<sub>x</sub> coatings // *Diamond and Related Materials*. – 2016. – V. 67. – P. 1-7.
6. Bociaga D., Sobczyk-Guzenda A., Szymanski W. et al. Mechanical properties, chemical analysis and evaluation of antimicrobial response of Si-DLC coatings fabricated on AISI 316 LVM substrate by a multi-target DC-RF magnetron sputtering method for potential biomedical applications // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 417. – P. 23-33.
7. Bociaga D., Kaminska M., Sobczyk-Guzenda A. et al. Surface properties and biological behaviour of Si-DLC coatings fabricated by a multi-target DC-RF magnetron sputtering method for medical applications // *Diamond and Related Materials*. – 2016. – V. 67. – P. 41-50.
8. Grenadyorov A.S., Oskirko V.O., Solovyev A.A., Oskomov K.V., Khlusov I.A. Wear and Corrosion Resistance of а-С:H:SiO<sub>x</sub> Coating on Medical 316L Stainless Steel // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2021. DOI: 10.1007/s11665-020-05362-z
9. Grenadyorov A.S., Solovyev A.A., Oskomov K.V., Oskirko V.O., Semenov V.A. Thermal stability of anti-reflective and protective а-С:H:SiO<sub>x</sub> coating for infrared optics // *Applied Surface Science*. – 2020. – V. 510. – Article ID 145433.

УДК 53.082

## АНАЛИЗ И ОБРАБОТКА АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.А. Гришанков, Пань Мэнхуа, Цзи Синьюй

Научный руководитель: к.х.н., доцент Г.А. Воронова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [domian844@gmail.com](mailto:domian844@gmail.com)

## ANALYSIS AND PROCESSING OF AFM IMAGES OF ANODIC ALUMINUM OXIDE

A.A. Grishankov, Pan Menghua, Ji Xinyu

Scientific Supervisor: PhD in Chemical sciences, Assoc. Prof. G.A. Voronova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [domian844@gmail.com](mailto:domian844@gmail.com)

**Abstract.** Atomic force microscopy is a unique technique that allows you to see and measure the surface structure of a sample quickly, with high resolution and accuracy. AFM greatly simplifies the study of the anodic oxide aluminium surface. In this study, we showed how the analysis and processing of images obtained on an atomic force microscope takes place. Methods for obtaining high-quality AFM images using various software were shown.

**Введение.** Атомно-силовая микроскопия — это уникальный метод, позволяющий увидеть и измерить структуру поверхности образца быстро, с высоким разрешением и точностью. Атомно-силовой микроскоп (АСМ), позволяет получить изображение вплоть до нанометрового масштаба. АСМ также имеет различные режимы, которые позволяют изучать свойства поверхности образцов. К таким образцам можно отнести мембраны из анодного оксида алюминия (АОА), для анализа поверхности, которых АСМ является недорогим, быстрым и надежным методом. Электрохимическое оксидирование (анодирование) алюминия в растворах электролитов, позволяет создавать на его поверхности оксидные пленки с самоорганизованным ячеисто-пористым и трубчатым строением [1]. Такие оксиды состоят из тонкого барьерного слоя, прилегающего к металлу, и толстого пористого, представляющего совокупность гексагональных упакованных пор, перпендикулярных металлической подложке. Первые сведения о строении АОА методом СЭМ были получены Келлером (F. Keller) с соавторами более 60 лет назад. По сравнению с СЭМ применение АСМ сейчас значительно упрощает изучение поверхности АОА [2].

Важной задачей остается обработка и анализ полученных АСМ изображений, зачастую сделать хорошее изображение не получается, так как влияют множество факторов, которые снижают качество. К таким факторам относятся: состояние зонда микроскопа, время сканирования, условия сканирования, различного рода помехи и т.д. Для получения качественного изображения прибегают к методам и различным программам обработки.

**Экспериментальная часть.** В работе использован атомно-силовой микроскоп INTEGRA-AURA (NT-MDT, Россия). Для демонстрации работы методов обработки АСМ-изображений и исправления «поврежденных» участков использовалось программное обеспечение, входящее в состав микроскопа -

Image Analysis, а также для демонстрации более обширных возможностей использовалось программное обеспечение для обработки и визуализации фотографий - Adobe Lightroom.

На рис. 1 представлено изображение образца неорганической мембраны из оксида алюминия высокой чистоты. Сканирование проводилось в полуконтактном режиме, частота сканирования 0,70 кГц, размер изображения 50х50 мкм. На изображении видны не явные повреждения: «царапины». Также на изображении при сканировании возможно попал «инородный» объект, либо на образце изначально присутствовал дефект. Для того чтобы привести изображение в качественный вид был использован метод «Editing» с режимами работы «Lines Filling» и «Fill by Superposition» входящие в состав ПО Image Analysis [3].

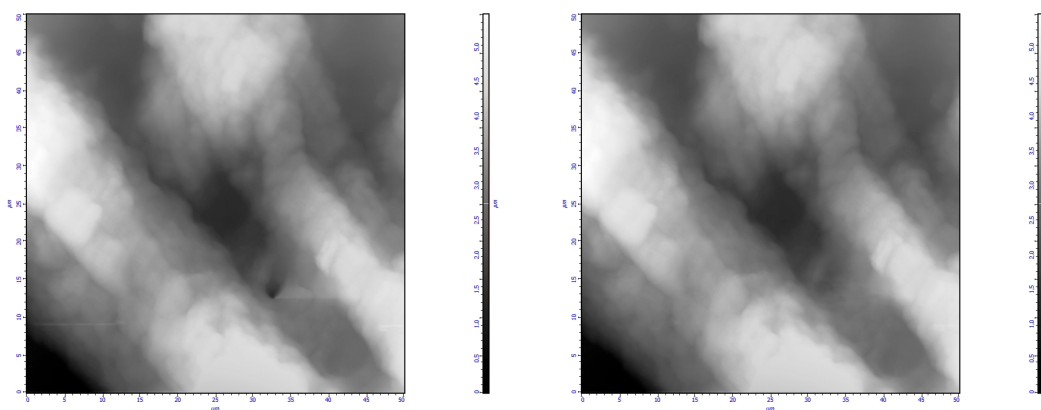


Рис. 1. Слева – исходное АСМ-изображение мембраны из оксида алюминия, справа – после обработки (с применением «Lines Filling» и «Fill by Superposition»)

На рис. 2 представлена дополнительная обработка изображения образца – мембраны из оксида алюминия с применением стороннего программного обеспечения.

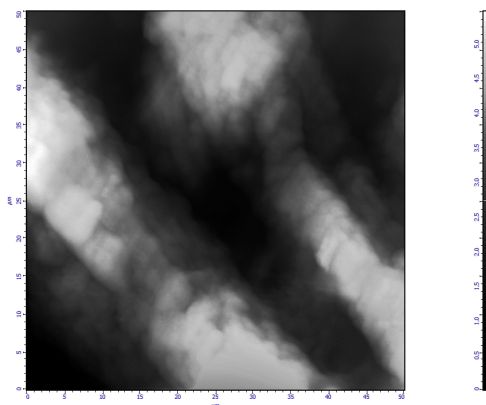


Рис. 2. АСМ-изображение мембраны из оксида алюминия с доп. обработкой (ПО Adobe Lightroom)

На рис. 3 представлено изображение образца неорганической мембраны из оксида алюминия высокой чистоты. Сканирование проводилось в полуконтактном режиме, частота сканирования 0,40 кГц, размер изображения 50х50 мкм. На изображении не выявлено явных повреждений.



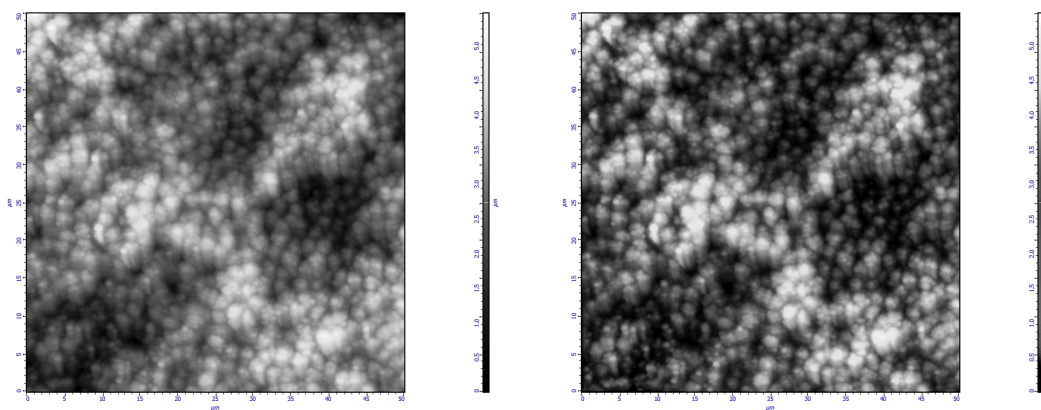


Рис. 3. Слева – исходное АСМ-изображение мембраны из оксида алюминия, справа – после доп. обработки (ПО Adobe Lightroom)

**Результаты.** Была разработана методика для анализа и обработки данных АСМ-изображений поверхности анодного оксида алюминия, для устранения повреждений и дефектов при сканировании в различных режимах. Были продемонстрированы различные параметры обработки изображений, удаление лишних деталей, устранение дефектов при сканировании, а также была продемонстрирована обработка АСМ-изображений при помощи стороннего программного обеспечения, такие изображения более качественно и визуально выглядят, по сравнению с исходными. Для обработки АСМ-данных существует еще несколько ПО: Callisto, Gwyddion, SurfaceXplorer, ФемтоСкан. Для обработки непосредственно самого изображения подойдет любой фотографический редактор.

Важным отрицательным фактором применения стороннего программного обеспечения для обработки АСМ-изображений является то, что после такой обработки АСМ-изображение невозможно перевести в 3D-визуализацию.

**Заключение.** Атомно-силовая микроскопия на данный момент доступна почти во всем мире, что позволяет и открывает доступ к новым исследованиям не только в сфере материаловедения, биологии, химии, но и во всех доступных сферах. Качественные АСМ-изображения анодного оксида алюминия наглядно демонстрируют рельеф поверхности, дефекты и т.д.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев С.Г. Особенности формирования анодных оксидных пленок комбинированным анодированием алюминия // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия. – 2017. – С. 97-103.
2. Тилеуберди Т., Воронова Г.А. Анодное оксидирование алюминия для мембранных технологий // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды XVI Междунар. конф. студентов, аспирантов молодых ученых. – Томск, 2019. – Т. 2. – С. 213-215.
3. НТ-МДТ. Справочное руководство. Программное обеспечение для СЗМ / Под ред. В.Л. Миронова. – Зеленоград, 2019. – 411 с.

УДК 620.184.3

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МАТЕРИАЛА ИЗДЕЛИЯ ИЗ СПЛАВА ЖС6У,  
СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ ПРОВОЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ  
АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Д.А. Гурьянов<sup>1,2</sup>, К.С. Осипович<sup>1</sup>, А.В. Воронцов<sup>1</sup>.

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.А. Колубаев

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, Академический пр., 2/4, 634055

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: desa-93@mail.ru

**STRUCTURAL-PHASE MATERIAL COMPOSITION OF ZHS6U ALLOY PRODUCT FORMED  
BY WIRE-FEED ELECTRON BEAM ADDITIVE MANUFACTURING**

D.A. Gurianov<sup>1,2</sup>, K.S. Osipovich<sup>1</sup>, A.V. Vorontsov<sup>1</sup>.

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev

<sup>1</sup>Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055

<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30 Lenina str., 634050

E-mail: desa-93@mail.ru

**Abstract.** *In the present work, a product of ZhS6U alloy was obtained by wire-feed electron-beam additive technology on a substrate of austenitic steel. The obtained product had the shape of a thin wall and contained 20 layers and was 4.5 cm high, had no surface macro-defects and deviations from the specified geometry. The structure of the material was represented by dendrite colonies growing epitaxially in the direction of additive growth with deviation in the direction of the electron beam motion. It is shown that in the material of the additive product there is a tenfold refinement of the structure and the main strengthening phases, compared to the raw cast material. Also, studies have shown that the foreign substrate material has no crystallographic effect on the product being formed, and its submergence is already leveled at 5 mm.*

**Введение.** Жаропрочные сплавы на основе никеля являются востребованным материалом в авиационном двигателестроении благодаря своим свойствам: длительной прочности, сопротивлению коррозии и ползучести при высоких температурах. В настоящее время изделия из подобных сплавов стараются получать с направленной или монокристаллической структурой методами Бриджмена-Столбаргера и литьем с жидкометаллическим охладителем. С развитием аддитивных технологий появилась возможность заменить многоэтапный традиционный процесс отливки сложных и ответственных изделий. Аддитивные технологии призваны уменьшить объемы отходного дорогостоящего материала, а также сократить время производства деталей из жаропрочных сплавов. Подходы и методы аддитивного производства достаточно разнообразны и имеют широкую классификацию: по тепловому источнику (лазерный луч, электронный луч, электрическая дуга), по типу

исходного материала (порошок, проволока), по способу подачи исходного материала (непосредственно в ванну расплава либо процесс формирования происходит в порошковой ванне) [1].

В последнее время появились работы, посвященные направленной кристаллизации жаропрочных сплавов методами аддитивного производства. Так выделяется два направления применения аддитивных технологий в производстве изделий из жаропрочных сплавов: залечивание дефектов в уже готовых изделиях и формирование новых изделий на подложках из аналогичных монокристаллических сплавов. В обоих случаях происходит формирование структуры аддитивного материала на поверхности монокристаллического (или направленно кристаллизованного) материала. Применение монокристаллических подложек значительно увеличивает конечную стоимость изделия. С целью её снижения в настоящей работе были применены подложки из аустенитной стали, на которых происходило формирование изделия из жаропрочного сплава ЖС6У методом проволочной электронно-лучевой аддитивной технологии.

**Экспериментальная часть.** В качестве исходного материала использовался слиток сплава ЖС6У (химический состав представлен в таблице 1), из которого на электроэрозионном станке вырезались прутки. Полученные прутки после очистки от продуктов резки загружали в установку проволочного электронно-лучевого аддитивного производства, разработанную в ИФПМ СО РАН [2]. Процесс формирования тонкостенного изделия происходил в вакуумной камере на подложке из аустенитной стали 12Х18Н9Т. Основными параметрами электронно-лучевого аддитивного процесса являются ток пучка, ускоряющее напряжение, скорость перемещения рабочего столика и частота развертки электронного пучка. В ходе оптимизации параметров аддитивного процесса были выбраны следующие величины: ускоряющее напряжение – 30 кВ, скорость перемещения рабочего столика – 20 мм/мин, частота развертки – 1 кГц, ток пучка менялся динамически в зависимости от высоты изделия в диапазоне от 25 до 10 мА. Финальное изделие состояло из 20 слоев, имело высоту 4,5 см и длину 3,0 см. На поверхности не было выявлено макродефектов в виде трещин, отслоения формируемого материала от подложки и нарушений заданной геометрии.

Из полученного изделия вырезались образцы для последующих исследований структуры, фазового и элементного состава, а также их изменения по высоте методами оптической и электронной микроскопии.

Таблица 1

Химический состав сплава ЖС6У, вес. %

Fe	C	Al	Ti	Ni	Nb	Co	Cr
до 1	0.13 - 0.2	5.1 - 6	2 - 2.9	54.3 - 62.7	0.8 - 1.2	9 - 10.5	8 - 9.5
W	Mo	Остальное (Si, S, Mn, P, Ce, Zr, B, Pb, Bi, Y)					
9.5 - 11	1.2 - 2.4	до 0,93					

**Результаты.** Структура аддитивного изделия из жаропрочного сплава ЖС6У представлена дендритными колониями, растущими эпитаксиально в направлении аддитивного выращивания с отклонением в направлении движения электронного луча. По мере удаления от подложки происходит изменение морфологии, так на границе с подложкой имеется тонкий слой (порядка 40 мкм) планарной структуры (отсутствуют отдельные дендриты), затем происходит выделение дендритных осей первого порядка. Примерно на расстоянии 1 мм от подложки появляются колонии дендритов с осями второго

порядка (эта основная структура всего материала) и вблизи поверхности исчезает направленный рост и происходит формирование морфологии близкой к равноосной. Помимо изменений морфологии, также происходит увеличение расстояния между осями дендритов первого порядка ( $\lambda_1$ ). Параметр  $\lambda_1$  – является основной структурной характеристикой направленной кристаллизации и обратно пропорционален скорости кристаллизации и температурному градиенту. В данных условиях скорость кристаллизации можно принять за скорость движения рабочего стола, а так как он постоянен, то изменения  $\lambda_1$  обусловлены изменениями температурного градиента. Расстояние между осями дендритов у границы с подложкой  $\sim 20,1$  мкм, а у поверхности  $\sim 46,0$  мкм. Исходя из соотношения [3]:

$$\lambda_1 = 134,34 \times (G \times R)^{-0,26},$$

где  $G$  – температурный градиент,  $^{\circ}\text{C}/\text{см}$ ;  $R$  – скорость кристаллизации,  $\text{мм}/\text{мин}$ , были посчитаны температурные градиенты на разных высотах аддитивного изделия. Таким образом на границе с подложкой температурный градиент достигает  $445,9$   $^{\circ}\text{C}/\text{см}$ , а на последнем слое  $18,2$   $^{\circ}\text{C}/\text{см}$ .

Так как формирование изделия из сплава ЖС6У происходило на подложке из аустенитной стали, то необходимо установить, на какой высоте аддитивного изделия химический состав начинает соответствовать марочному составу. В ходе РЭМ исследования на различных высотах проводили энергодисперсионный анализ. В результате было установлено, что на высоте 5 мм и выше от подложки химический состав аддитивного изделия начинает соответствовать марочному составу сплава ЖС6У.

По средства ПЭМ и РЭМ исследований было установлено, что фазовый состав аддитивного изделия из сплава ЖС6У представлен следующими компонентами. Основные упрочняющие  $\gamma$  (неупорядоченный твердый раствор на основе никеля) и  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$  с упорядоченной ГЦК решеткой) – фазы, карбиды типа  $\text{MeC} - (\text{Ti}, \text{Nb}, \text{W})\text{C}$  и  $\text{Me}_6\text{C} - (\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W})_6\text{C}$ , а также  $\gamma/\gamma'$  – эвтектикой.

**Закключение.** Материал изделия из сплава ЖС6У, сформированного электронно-лучевой аддитивной технологией, имел следующие отличия от исходного литого материала. Наличие направленного роста структурных элементов и их значительное измельчение (так у литого материала  $\lambda_1 \sim 200$  мкм, а у аддитивного 20 – 46 мкм). В материале аддитивного изделия уменьшается объемная доля междендритного пространства, следовательно, и вторичных фаз – карбидов. Также в аддитивном материале присутствуют границы слоев и ванн расплава, где происходит еще большее измельчение вторичных фаз. Матричная  $\gamma'$  – фаза в аддитивном материале измельчается до десятков нанометров, в то время как в литом материале она может достигать сотен нанометров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90010

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DebRoy T., Wei H.L., Zuback J.S. // Progress in Materials Science. – 2018. – V. 92. – P. 112-224.
2. Tarasov S.Yu., Filippov A.V., Savchenko N.L. // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2018. – V. 99. – P. 2353–2363.
3. Zhang Y., Huang B., Li J. // Metallurgical and materials transactions A. – 2013. – V. 44A. – P. 1641-1644.

УДК- 537.533; 535.4

**ELECTRON BEAM POSITION MONITOR BASED ON OPTICAL DIFFRACTION RADIATION**

T.M. Gusvitskii

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Potylitsyn

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: tmg3@tpu.ru

**МОНИТОР ПОЛОЖЕНИЯ ПУЧКА УСКОРИТЕЛЯ ПО ОПТИЧЕСКОМУ  
ДИФРАКЦИОННОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ**

Т.М. Гусвицкий

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н А.П. Потылицын

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: tmg3@tpu.ru

***Аннотация.** В данной работе было произведено моделирование пространственных распределений интенсивности оптического дифракционного излучения. Было показано, что симметрия этих распределений находится в зависимости от начального положения электрона относительно центра щели при её пересечении. Эта зависимость может быть применена для определения положения пучка по получаемым изображениям оптического дифракционного излучения, что, в свою очередь, делает возможным создание на её основе монитора положения пучка.*

**Introduction.** Diffraction radiation (DR) is a type of radiation that is emitted when a charged particle travels near the boundary between two media with different permittivity values [1]. A particular case of the mentioned type of radiation, which has potential for practical use, is the case when an electron induces DR emission while passing through a rectangular slit represented by two metal plates or foils. If the particle trajectory lies straight up through the center of horizontal slit spatial intensity distribution of vertical polarization component of optical diffraction radiation (ODR) focused on the detector plane by a lens possesses symmetrical two-lobbed structure. However, the symmetry is violated if an incident particle crosses the slit with some vertical shift from its center (offset). Estimating the value of such violation with the optical system presented in Fig. 1 one can define the initial offset (i.e. apply ODR for so-called beam position monitoring [2]).

Evaluating this difference for various shift values, it is possible to find such dependence that allows determining the initial vertical position of the particle at the moment it passes through the slit plane. Therefore, one can conclude, that in the case of the vertical slit intensity distribution of the horizontal polarization component gives information about the horizontal position of the particle. A method that includes both vertical and horizontal slits can be applied in non-invasive beam position monitors that, in turn, could find application in such accelerator facilities as European XFEL [3]. To estimate how fine the method will fit its potential purposes spatial intensity distributions of ODR in the case of horizontal slit were simulated and the change in the shape of distributions was analysed for a set of different initial vertical positions of the particle.



**Research methods.** ODR intensity distributions were calculated by using Wolfram Mathematica. For the sake of simplicity, only the vertical polarization component of ODR in the case of the horizontal slit is considered. The following electron beam parameters were chosen for calculation:  $\gamma = 2500$ ,  $\lambda = 500$  nm.

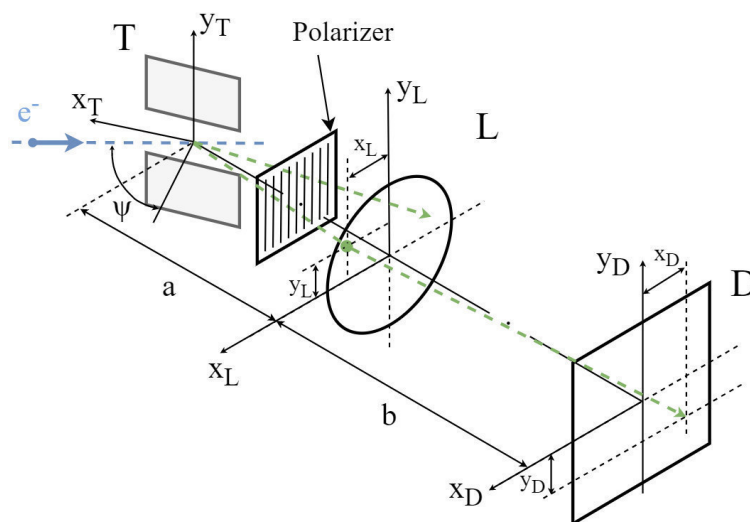


Fig. 1. Scheme of the optical system for ODR focusing consisting of a target represented by a horizontal slit (T), a lens (L), and detector (D)

The calculation for the vertical polarization component of ODR field was carried out by the following formula [4]:

$$E_y^D(x_D, y_D, y_0) = \text{const} \int dx_T dy_T \frac{y_T - y_0}{\sqrt{x_T^2 + (y_T - y_0)^2}} \times \times K_1 \left( \sqrt{x_T^2 + (y_T - y_0)^2} \right) \exp \left[ i \frac{x_T^2 + y_T^2}{4\pi R} \right] \times \left( \frac{4M^2 \sin \left[ x_M \left( \frac{x_D}{M} + x_T \right) \right] \sin \left[ y_M \left( \frac{y_D}{M} + y_T \right) \right]}{(x_D + M \cdot x_T)(y_D + M \cdot y_T)} \right). \quad (1)$$

Following dimensionless units were used in the expression (1):  $\{x_{T,D}, y_{T,D}\} = \frac{2\pi}{\gamma\lambda} \cdot \{X_{T,D}, Y_{T,D}\}$  are coordinates of the particle on the slit plane;  $\{x_M, y_M\} = \frac{\gamma}{a} \cdot \{X_M, Y_M\} = \{50, 50\}$  is a lens aperture;  $R = \frac{a}{\lambda\gamma^2} = 1$  is a parameter that characterizes far field wave zone [5];  $y_0 = \frac{2\pi}{\gamma\lambda} \cdot Y_0$  is an offset of the incident electron along y-axis of the slit;  $M$  is the lens optical magnification,  $K_1$  is the modified Bessel function.

The region of integration for expression (1) is the following:  $-5 < y_T < -h$ ,  $h < y_T < 5$ ,  $-5 < x_T < 5$ . Here,

$h = \frac{2\pi}{\gamma\lambda} \cdot H$  is half of the slit's width,  $H = 50$   $\mu\text{m}$ .

To obtain an expression for intensity distribution of ODR one should use the following expression:

$$I_y^D(x_D, y_D, y_0) = \text{const} \left| E_y^D(x_D, y_D, y_0) \right|^2. \quad (2)$$

**Results.** Fig. 2a shows an example of ODR intensity distribution with violated symmetry in its peaks, which is induced by the vertical offset in the electron trajectory relative to the centre of the slit.

Estimating the intensity ratio of main distribution peaks for different vertical positions of an electron within the slit by using expression  $\frac{I_{R\max} - I_{L\max}}{I_{R\max} + I_{L\max}}$ , where  $I_{R\max}$ ,  $I_{L\max}$  are intensity values of right and left peak correspondingly, one can come up with such dependence that allows determining the initial position of the particle within the slit plane at the moment it is crossed. An example of the mentioned dependence is presented in Fig. 2b.

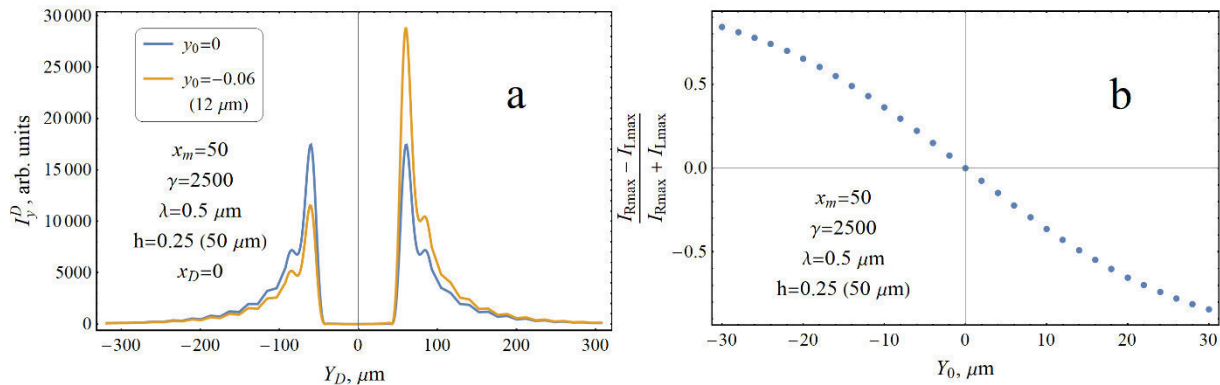


Fig. 2. Asymmetrical ODR intensity distribution of its vertical polarization component in the case of horizontal slit (a); graph that reflects intensity ratio of two main distribution peaks on the initial electron's position along  $y$ -axis (b)

**Conclusion.** The dependence that is shown in the current work allows determining the initial vertical position of the incident electron at the moment it crosses the horizontal slit. However, to obtain the horizontal position of the particle vertical slit should be applied. Although the work only considers a single incident particle its results could be easily extrapolated with a good approximation on the electron beam passing through the slit which width is greater than the beam size. The accuracy of the method suggested here depends on the accuracy in defining the position of distribution peak intensity values (see Fig. 2), which is determined by the wavelength of ODR and lens aperture, and, in the case mentioned above, does not exceed 5%.

## REFERENCES

1. Potylitsyn A.P., Ryazanov M.I., Strikhanov M.N., Tishchenko, A.A. Diffraction Radiation from Relativistic Particles // Springer Tracts in Modern Physics. – 2010. – Vol. 239. – P. 1-28.
2. Смалюк В.В. Диагностика пучков заряженных частиц в ускорителях / Под ред. чл.-корр. РАН Н. С. Диканского. – Новосибирск: Параллель, 2009. 294 с.
3. Nölle D. Standard E-beam Diagnostics for the European XFEL // Proceedings of Linear Accelerator Conference LINAC2010, Tsukuba, Japan. – 2011. – P. 632-634.
4. Potylitsyn, A.P. Image of optical diffraction radiation (odr) source and spatial resolution of odr beam profile monitor // Advanced Radiation Sources and Applications. – 2006. –P. 149-163.
5. Verzilov V.A. Transition radiation in the pre-wave zone // Physics Letters A. – 2000. – Vol. 273, Iss. 1-2. – P. 135-140.

УДК 620.184

**ФРИКЦИОННАЯ ПЕРЕМЕШИВАЮЩАЯ ОБРАБОТКА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО  
СПЛАВА АМГ6БМ С ВВЕДЕНИЕМ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И  
МЕДНЫХ СПЛАВОВ**А.Р. Добровольский<sup>1</sup>, А.В. Гусарова<sup>2</sup>, А.В. Чумаевский<sup>2</sup>Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.П. Зыкова<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)**FRICITION STIRRING TREATMENT OF ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOY AMG6BM WITH  
THE INTRODUCTION OF COPPER AND COPPER-BASED ALLOY POWDERS DURING  
PROCESSING**A.R. Dobrovolskii<sup>1</sup>, A.V. Gusarova<sup>2</sup>, A.V. Chumaevskii<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Dr. A.P. Zykova<sup>2</sup><sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050<sup>2</sup>Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, Akademicheskii ave. 2/4, 634055

E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)

**Abstract.** The paper investigates the features of modification by powder particles of copper and copper-based alloys of aluminum-magnesium alloy AMg6BM by friction stirring treatment. The conducted studies show that in the structure of the stir zone the distribution of powder particles after one pass by the tool along the machining line is non-uniform with a high proportion of large agglomerations. The optimum number of passes by the tool to homogenize the structure is in the range of 3 to 4 depending on the powder material used to harden the aluminum alloy.

**Введение.** Фрикционная перемешивающая обработка алюминиевых сплавов может иметь целью формирование упрочненной структуры поверхностного слоя, защиты от коррозии или повышения износостойкости. С точки зрения повышения износостойкости материалов и формирования металломатричных композитов одним из актуальных на настоящее время подходов является введение в процессе обработки порошковых частиц различных металлов и сплавов, образующих в материале упрочняющие фазы различного фазового состава [1-3]. Одним из путей формирования покрытий сложного состава является модификация материала порошковыми материалами сложного состава или порошками соответствующих сплавов. Медь и сплавы на основе меди при введении в алюминий и его сплавы создают в структуре ряд интерметаллидных соединений, повышающих прочностные и трибологические свойства материала. Одним из лучших материалов для упрочнения алюминия и его сплавов является цинк, входящий совместно с медью в состав высокопрочных сплавов, например, марки

В95. Но, коррозионная стойкость таких материалов невелика в сравнении с алюминиево-магниевыми сплавами. С использованием фрикционной перемешивающей обработки возможно получение в отдельных участках изделия упрочненных слоёв или элементов, сопротивляющихся приложению нагрузки или изнашиванию, а в других участках возможно оставлять исходную структуру алюминиево-магниевого сплава, способную сопротивляться воздействию агрессивных сред. Целью настоящей работы является определение закономерностей формирования зоны перемешивания при фрикционной перемешивающей обработке алюминиево-магниевого сплава АМг6БМ с введением при обработке порошковых частиц меди, латуни Cu50Zn50 и латуни Cu80Zn20.

**Экспериментальная часть.** Образцы получены методом фрикционной перемешивающей обработки инструментом с винтовым пином с введением 5% порошков Cu, Cu50Zn50, Cu80Zn20 на экспериментальном оборудовании в Институте физики прочности и материаловедения. Обработку проводили на заранее подобранном для обработки сплавов АМг5, АМг6 (в том числе с порошком меди) режиме, при скорости вращения инструмента от 450 об/мин и скорости подачи 90 мм/мин. Сила прижима инструмента к материалу заготовки составляла от 1350 кг. Обработку осуществляли от одного - до четырех проходов инструментом по одной и той-же области. Исследования внутренней структуры проводили методом оптической микроскопии (микроскоп Альтами MET1C).

**Результаты.** В то время, как для обработки алюминиево-магниевого сплава АМг5 с введением 5% порошкового материала меди корректировка режима практически не понадобилась, при обработке с введением порошкового материала Cu50Zn50 в аналогичном количестве происходило формирование дефектов в виде канала (В на рис. 1, а). Устранение формирования такого дефекта удалось добиться только после 4-х проходов вдоль линии обработки с увеличением нагрузки на инструмент до 1750 кг (рис. 1, б). Предположительно, такое явление связано с контактным плавлением на границе инструмента и зоны обработки в условиях интенсивных структурно-фазовых взаимодействий.

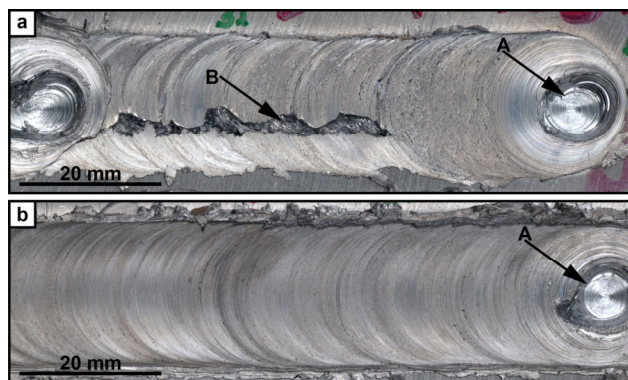


Рис. 1. Внешний вид поверхности в зоне обработки АМг6БМ+Cu50Zn50 после 1-го (а) и 4-х (б) проходов инструментом вдоль линии обработки

Корректировка режима для получения образцов алюминиевого сплава с введением в структуру 5% порошка сплава Cu80Zn20 на предыдущем этапе (нагрузка - 1750 кг, скорость вращения инструмента - 450 об/мин), позволила изготавливать практически с самого начала зону обработки с бездефектным строением (рис. 3). В данном случае при выполнении первого прохода инструментом ещё оставались различные неоднородности строения зоны обработки, но после четвертого прохода морфология зоны обработки была практически бездефектной. Структура зоны перемешивания в отличии от меди, и сплава

Cu50Zn50 уже после трех проходов представлена однородным распределением частиц интерметаллидных фаз и латуни в алюминиевой матрице.

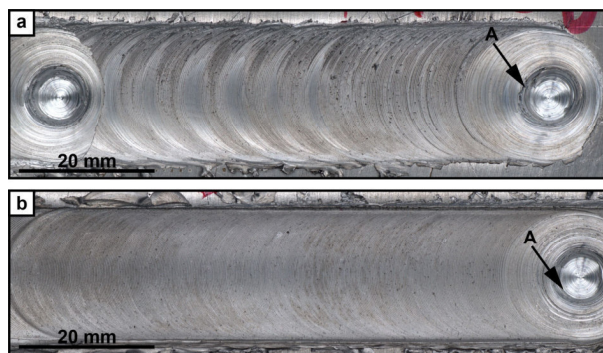


Рис. 2. Внешний вид поверхности в зоне обработки АМз6БМ+Cu80Zn20 после 1-го (а) и 4-х (b) проходов инструментом вдоль линии обработки

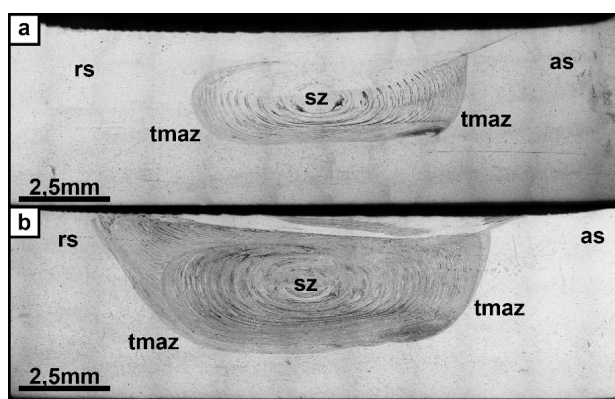


Рис. 3. Поперечное сечение зоны обработки АМз6БМ+Cu80Zn20 после 1-го (а) и 3-х (b) проходов инструментом вдоль линии обработки

**Закключение.** Проведенные исследования показывают высокую значимость учета структурно-фазовых взаимодействий в зоне обработки, приводящих в ряде экспериментов к существенному изменению параметров обработки алюминиевого сплава с введением порошковых частиц меди и медных сплавов. Равномерность распределения упрочняющих фаз в объеме материала также изменяется в зависимости от химического состава вводимого порошка и для выравнивания структуры композиционного материала может быть необходимо от трех (Cu80Zn20) до четырех (Cu, Cu50Zn50) проходов инструментом вдоль линии обработки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zykova, A.P., Tarasov, S.Y., Chumaevskiy, A.V., Kolubaev, E.A. A review of friction stir processing of structural metallic materials: Process, properties, and methods // Metals. – 2020. – V. 10 (6). – P. 1-35.
2. Hsu, C.J., Chang, C.Y., Kao, P.W., Ho, N.J., Chang, C.P. Al-Al<sub>3</sub>Ti nanocomposites produced in situ by friction stir processing // Acta Materialia. – 2006. – V. 54 (19). – P. 5241-5249.
3. Hsu, C.J., Kao, P.W., Ho, N.J. Intermetallic-reinforced aluminum matrix composites produced in situ by friction stir processing // Materials Letters. – 2007. – V. 61 (6). – P. 1315-1318.



УДК 537.877

**ВЕРИФИКАЦИЯ ЧИСЛЕННОГО КОДА ДЛЯ РАСЧЁТА ХАРАКТЕРИСТИК  
ДИФРАКЦИОННОГО И ПЕРЕХОДНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

А.А. Дышеков

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.А. Шкитов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [aad52@tpu.ru](mailto:aad52@tpu.ru)

**VERIFICATION OF NUMERICAL CODE FOR CALCULATION OF CHARACTERISTICS OF  
DIFFRACTION AND TRANSITION RADIATION**

A.A. Dyshekov

Scientific Supervisor: PhD D.A. Shkitov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [aad52@tpu.ru](mailto:aad52@tpu.ru)

***Abstract.** In the present study, we have simulated diffraction and transition radiation using the previously created numerical code. The obtained results are in good agreement with experimental data.*

**Введение.** Поляризационное излучение возникает в результате динамической поляризации атомов вещества посредством воздействия кулоновского поля заряженной частицы на вещество. Существуют различные частные случаи поляризационного излучения. В случае, когда частица пересекает границу раздела двух сред, генерируется переходное излучение (ПИ). При пролёте частицы рядом с мишенью (только поле частицы взаимодействует с материалом мишени) возникает дифракционное излучение (ДИ). Данные виды излучения представляют интерес в области диагностики пучков заряженных частиц, а также как механизмы генерации электромагнитного излучения. Однако для их практического применения необходимо предварительно получить спектрально-угловые распределения излучения, которые сильно зависят от геометрии мишени, точки наблюдения и характеристик пучка. Существуют аналитические формулы, которые способны описать данные распределения, но они зачастую получены для бесконечных мишеней и ограниченного числа геометрий, поэтому слабо подходят для учёта различных нюансов экспериментов. Для решения данной проблемы был создан численный код [1]. Целью данной работы являлось оптимизация и усовершенствование данного инструмента исследования. Главной задачей являлось сопоставить результаты экспериментов и данные моделирования, полученные с помощью численного кода. Тем самым подтвердить работоспособность кода, как инструмента исследования свойств ДИ и ПИ.

**Методы исследования.** Численный код, используемый в моделировании, более подробно описан в работе [1]. Отметим лишь, что в нынешней версии кода добавлены возможности учёта поперечных размеров сгустков и апертуры детектора. Уточнён форм-фактор для учёта когерентности излучения, а также реализованы новые более оптимизированные способы задания геометрий, расширившие возможные варианты мишеней и увеличившие производительность расчётов. Для верификации кода были взяты

результаты экспериментов, представленных в статьях [2, 3]. В работе [2] были измерены спектрально-угловые распределения некогерентного ДИ от щели (рис. 1а) и ПИ (рис. 1б) в оптическом диапазоне вдоль осей ОУ и ОZ. В статье [3] фиксировалась интегральная интенсивность в терагерцовом диапазоне частот при разных значениях прицельного параметра (рис. 1в), то есть фиксировался переход от ДИ к ПИ.

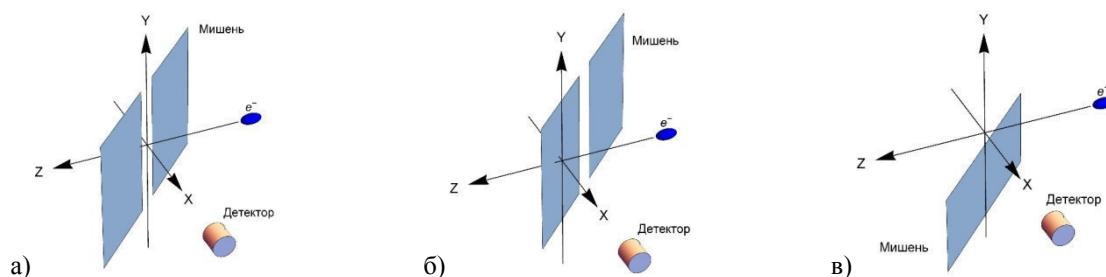


Рис. 1. Схема эксперимента с ДИ и ПИ [2] (а, б) и [3] (в)

**Результаты и обсуждения.** На рис. 2а представлено сравнение спектрально-углового распределения дифракционного излучения, полученного в эксперименте [2] и в моделировании. Детектор в этом случае двигался вдоль оси ОZ (см. рис. 1а), а электронный пучок проходил через центр щели, то есть без смещения. Наблюдается хорошее совпадение полученных результатов. Характеры поведения экспериментальных точек и расчетной кривой идентичны. Существуют лишь незначительные отличия в виде небольшого уширения и смещения экспериментальных пиков, что, скорее всего, связано с тем, что в моделировании не учитывались спектральные характеристики детектора. Сравнение экспериментальных данных ПИ с результатами расчёта (рис. 2б и см. рис. 1б) демонстрирует меньшее совпадение. Однако моделирование показывает важные черты в спектрально-угловом распределении, которые обнаруживаются и в эксперименте. Например, это асимметрия пиков, которая наблюдается в эксперименте и в моделировании, и она идентична. Также совпадает характер спада пиков. Различие наблюдается в ширине пиков и их положении, что также объясняется характеристиками детектора, которые не известны. Нельзя исключать и влияние размеров сгустка, что не учитывалось в моделировании. Также в данной статье [2] были представлены спектрально-угловые распределения вдоль вертикальной оси (ОУ) при различных смещениях пучка от центра щели (рис. 2в-г). При сравнении экспериментальных результатов с моделированием наблюдается относительно хорошая сходимость результатов. В моделировании и эксперименте пики симметричны. В эксперименте при увеличении смещения электронного пучка наблюдалось увеличение интенсивности излучения, что также было зафиксировано в моделировании. Однако, пропорции увеличения интенсивности в эксперименте (в 2 раза) и моделировании (в 1.5 раза) не совпали, что, скорее всего, связано с размером сгустка и распределением плотности заряда в нём, которые не были учтены в моделировании. Стоит также обратить внимание на изменение интенсивности в минимуме углового распределения, оно увеличивается с увеличением смещения пучка, что отражено и в эксперименте, и в моделировании (см. рис. 2г). На рис. 2д представлено сравнение зависимости интегральной интенсивности от прицельного параметра в моделировании и в эксперименте [3]. Излучение в эксперименте является когерентным, данный эффект был учтен в моделировании с помощью форм-фактора [1]. На рис. 2д показан плавный переход от ДИ (от -40 мм до 0) к ПИ (0 до 10 мм). В области ДИ наблюдаем рост интегральной интенсивности с приближением края мишени к пучку, что обусловлено усилением поля вблизи пучка.

Экспериментальные данные в этой области совпадают с результатами моделирования, однако есть небольшое расхождение интенсивности при больших значениях прицельного параметра, что, скорее всего, обусловлено фоновым излучением, попадающим в детектор. Отметим, что при расчётах спектров, по которым была получена интегральная интенсивность, были учтены чувствительность детектора и его апертура, а также поглощательная способность материала выходного окна вакуумной камеры. В области ПИ излучения наблюдаем плавный спад, что обусловлено различием положений максимумов у ПИ и ДИ в спектрально-угловых распределениях. Динамика спада отражена как в эксперименте, так и в моделировании, однако наблюдаем расхождения. В эксперименте можно увидеть второй небольшой пик, который сами экспериментаторы обуславливают неровностью поверхности мишени. Отдельно отметим, что расчетный спад интенсивности излучения имеет не плавный, а резонансный характер.

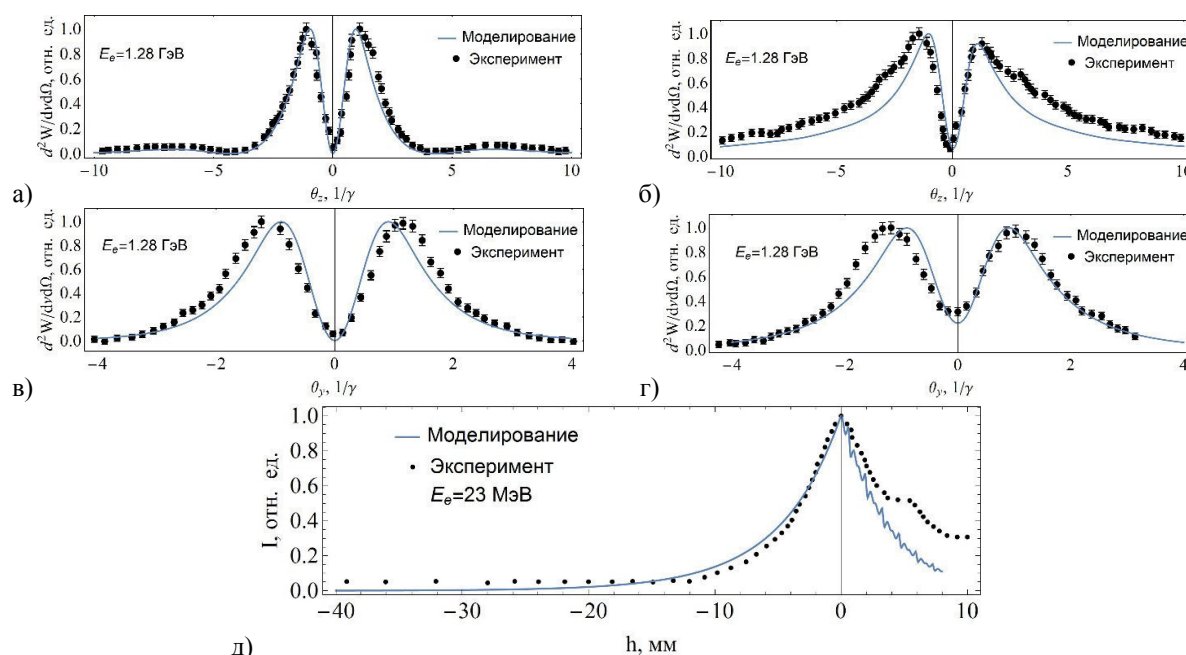


Рис. 2. Спектрально-угловые распределения ДИ (а, в) и ПИ (б, г) [2], зависимость интегральной интенсивности от прицельного параметра (д) [3]

**Заключение.** Из проведённого сравнения экспериментальных данных, взятых из научных статей, с результатами моделирования можно утверждать, что созданный код работоспособен и хорошо описывает закономерности, наблюдаемые в реальных экспериментах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дышеков А.А., Токтаганова М.М. Верификация и совершенствование численного кода для расчёта характеристик дифракционного излучения // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 2019. – Т. 1. – С. 133.
2. Karataev P., Araki S., Hamatsu R., et al., Beam-Size Measurement with Optical Diffraction Radiation at KEK Accelerator Test Facility // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93, – P. 244802.
3. Shkitov A. et al. Non-invasive bunch length diagnostics based on interferometry from double diffraction radiation target // IPAC 2013, Shanghai – 2013. – P. 631-633.

УДК 538.911; 538.951; 538.975

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ  
TiNi СПЛАВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФОРМЫ НАКОНЕЧНИКА ИНДЕНТОРА**Ф.А. Дьяченко<sup>1</sup>, А.А. Атовуллаева<sup>2</sup>Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Л.Л. Мейснер<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [frozennonetroll@mail.ru](mailto:frozennonetroll@mail.ru)**THE INVESTIGATION OF THE DEFORMATION BEHAVIOR OF THE SURFACE LAYERS OF  
TiNi ALLOY DEPENDING ON THE SHAPE OF THE INDENTER'S TIP**F.A. D'yachenko<sup>1</sup>, A.A. Atovullaeva<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia,

Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055

<sup>2</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36, Lenin Ave, 634050E-mail: [frozennonetroll@mail.ru](mailto:frozennonetroll@mail.ru)

**Abstract.** *This work shows a study on the investigation of the deformation behavior of the surface layers of TiNi alloy by the method of the local static loading – instrumented indentation. Our data suggest, that under loadings from 1 up to 300 mN, the deformation behavior of the surface layers of TiNi alloy, depending on the shape of the indenter's tip (Vickers and Berkovich), are corresponding to each other.*

**Введение.** При сопоставлении данных, полученных для одного и того же материала с использованием разных пирамидальных наконечников, в частности пирамид Виккерса (4-гранная алмазная пирамида, половинный угол при вершине  $\theta_B = 68^\circ$ ) и Берковича (3-гранная алмазная пирамида,  $\theta_B = 65,3^\circ$ ), возникает вопрос о сопоставимости экспериментальных результатов. Так для TiNi сплава в [1] установлено, что, независимо от формы наконечника индентора (Виккерса или Берковича), деформационные отклики в поверхностных слоях на глубине до  $\sim 1$  мкм и характер изменения механических свойств подобны. На экспериментальных зависимостях твёрдости  $H$  и модуля упругости  $E$  от максимальной глубины индентирования  $h_{max}$  отмечено, что в зависимости от наконечника разность между значениями  $H$  и  $E$  на глубине до  $\sim 1$  мкм не превышает  $\sim 1$  ГПа и  $\sim 10$  ГПа, соответственно. Однако на зависимостях  $\delta_H(h_{max})$  и  $\eta(h_{max})$  ( $\delta_H$  – параметр пластичности, соответствующий доле пластической деформации в общей упругопластической [2],  $\eta$  – степень неупругого восстановления отпечатка за счёт эффекта сверхэластичности (СЭ) [3]), на глубине более  $\sim 1$  мкм определено несоответствие значений до  $\sim 10\%$  при испытании разными по форме наконечниками. Очевидно, что такое несоответствие может быть связано с различием напряжённо-деформированных состояний (НДС) на глубине более  $\sim 1$  мкм.

Цель работы – с помощью детального анализа диаграмм  $P-h$  «нагружения-разгрузки» определить и выявить причины несоответствия НДС в области индентирования TiNi сплава на глубине более  $\sim 1$  мкм при использовании наконечников Виккерса и Берковича.

**Материалы и методы исследования.** Исследования проводили на образцах TiNi сплава. Подробное описание материала и этапы предварительных поверхностных обработок TiNi-образцов представлено в работе [4]. Влияние упругих, неупругих и пластических механизмов возврата и накопления локальной деформации под индентором рассчитывали по глубинам проникновения индентора  $h$  в поверхностные слои материала в виде параметров  $\epsilon_{упр}$ ,  $\epsilon_{неупр}$ ,  $\epsilon_{пласт}$ , которые характеризуют доли возврата упругой и неупругой деформации, и накопление пластической деформации отпечатка индентора. Предел текучести  $\sigma_T$  рассчитан по методике [5].

**Результаты.** На рисунке 1(а-в) показаны зависимости деформационных вкладов на доли упругой –  $\epsilon_{упр}$ , неупругой –  $\epsilon_{неупр}$  и пластической –  $\epsilon_{пласт}$  составляющих при индентировании наконечниками Виккерса – 1 и Берковича – 2 от максимальной глубины индентирования  $h_{max}$ . Установлено, что на глубине до  $\sim 1$  мкм доля возврата  $\epsilon_{упр}$  составляет  $\sim 9$  и  $\sim 12\%$ , на глубине более  $\sim 2$  мкм –  $\sim 7$  и  $\sim 9\%$ , для наконечников Виккерса и Берковича, соответственно (рисунок 1а). На данных глубинах доля возврата  $\epsilon_{неупр}$  для наконечника Виккерса составляет от  $\sim 50$  до  $\sim 33\%$ , для Берковича – от  $\sim 45$  до  $\sim 40\%$  (рисунок 1б). Доля накопления  $\epsilon_{пласт}$  демонстрирует тот же характер изменения, как у параметра пластичности  $\delta_H$  в этом материале [1]. На данных глубинах доля накопления  $\epsilon_{пласт}$  для наконечника Виккерса составляет от  $\sim 45$  до  $\sim 60\%$ , для Берковича – от  $\sim 43$  до  $\sim 52\%$  (рисунок 1в).

Из анализа данных, приведённых на рисунке 1(а-в), следует, что для наконечника Виккерса при малых нагрузках  $P_{max}$  (от  $\sim 1$  до  $\sim 40$  мН) возврат деформации осуществляется в основном за счёт неупругого механизма (рисунок 1б), в отличие от наконечника Берковича, где при малых нагрузках основным механизмом восстановления отпечатка является возврат  $\epsilon_{упр}$  (рисунок 1а). В обоих случаях при увеличении нагрузки  $P_{max}$  (от  $\sim 40$  до  $\sim 300$  мН) происходит уменьшение доли возврата  $\epsilon_{неупр}$  составляющей и увеличение доли накопления  $\epsilon_{пласт}$  (рисунок 1б, в), при этом доля возврата  $\epsilon_{упр}$  на глубине более  $\sim 1$  мкм остаётся постоянной ( $\epsilon_{упр} \approx 8\%$ ). Полученный результат показывает, что в зависимости от прикладываемого усилия  $P_{max}$ , перераспределение механизмов возврата  $\epsilon_{неупр}$  и накопления  $\epsilon_{пласт}$  деформаций не зависит от формы пирамидального наконечника индентора.

Рассчитанные значения предела текучести  $\sigma_T$  по методике [5] коррелируют с результатами [1]. Действительно, на глубине до  $\sim 1$  мкм на зависимостях  $\sigma_T(h_{max})$  значения  $\sigma_T$  для наконечников Виккерса и Берковича близки друг к другу и составляют  $\sim 1,75$  ГПа. На глубине более  $\sim 2$  мкм  $\sigma_T$  принимает значения  $\sim 1$  и  $\sim 1,4$  ГПа, для наконечников Виккерса и Берковича, соответственно. Полученный результат согласуется с данными [1], где на глубине более  $\sim 2$  мкм параметр пластичности  $\delta_H$  равен  $\sim 60$  и  $\sim 52\%$ , соответственно.

Рисунок 1г иллюстрирует взаимосвязь прочностных и пластических свойств, с помощью изменения константы пропорциональности  $H/\sigma_T$ . Так, среднее отношение  $H/\sigma_T$  для пирамиды Виккерса составляет  $\sim 2,33$ , для Берковича –  $H/\sigma_T \approx 2,43$ . Как видно, при глубине индентирования  $h$  до  $\sim 2$  мкм видна близость значений соотношения  $H/\sigma_T$ , что свидетельствует о подобии НДС при испытаниях наконечниками разных типов. Однако, в случае повышения максимальной нагрузки на индентор  $P_{max}$ , экстраполяция данных зависимостей на большие глубины (обозначены пунктирными линиями на рисунке 1г) позволяет предположить, что на глубинах, превышающих  $\sim 3$ – $5$  мкм, будет проявляться



существенное несоответствие в величине прочностных и упруго-пластических параметров, характеризующих механические свойства, вследствие увеличения разности НДС в зоне индентирования и прилежащих областях к ней.

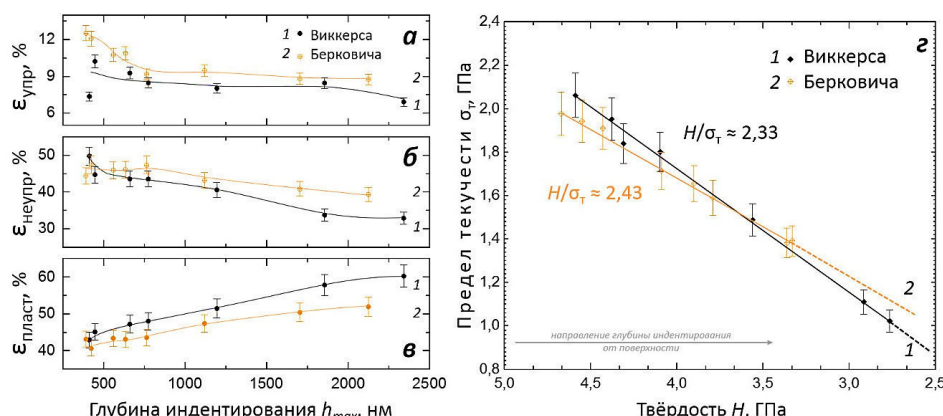


Рис. 1. Зависимости деформационных вкладов при индентировании пирамидой Виккерса – 1, Берковича – 2 от максимальной глубины индентирования  $h_{max}$  (а-в) (доли упругой  $\epsilon_{упр}$  (а), неупругой  $\epsilon_{неупр}$  (б) и пластической  $\epsilon_{пласт}$  (в) деформаций); зависимость предела текучести  $\sigma_t$  от твёрдости  $H$  (г)

**Заключение.** Анализ полученных экспериментальных результатов показал, что при нагрузках  $P_{max}$  от  $\sim 1$  до  $\sim 300$  мН деформационное поведение поверхностных слоёв TiNi-образцов при локальных нагружениях разными наконечниками (Виккерса и Берковича) подобно. Это означает возможность проводить исследования и сравнения прочностных и упруго-пластических параметров для материалов, полученных на экспериментальных установках, с различными по форме и геометрии пирамидальными наконечниками индентора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90034.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяченко Ф.А., Атовуллаева А.А., Мейснер Л.Л. Влияние формы наконечника индентора на локальное деформационное поведение TiNi-сплава // Физика твёрдого тела: сборник материалов XVII Российской научной студенческой конференции. – Томск: Изд-во НТЛ, 2020. – С. 22–24.
2. Milman Yu.V., Galanov B.A., Chugunova S.I. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement // Acta metall. Mater. – 1993. – Vol. 41. – P. 2523–2532.
3. Ni. W., Cheng Y.-T., Grummon D.S., Microscopic superelastic behavior of a nickel-titanium alloy under complex loading conditions // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 82. – P. 2811–2813.
4. Дьяченко Ф.А., Мейснер С.Н., Яковлев Е.В. Влияние плотности энергии электронного пучка на изменение физико-механических свойств поверхностного слоя никелида титана // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – Томск: Изд-во ТПУ, 2019. – С. 136–138.
5. Dao M., Chollacoop N., Van Vliet K.J., Venkatesh T.A., Suresh S. Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation // Acta Mater. – 2001. – Vol. 49. – P. 3899–3918.

УДК 544.542.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С НИЗКИМ  
КОЭФФИЦИЕНТОМ ИЗБЫТКА ОКИСЛИТЕЛЯ**

М.О. Енков, М.П. Орлова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Т.И. Горбенко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: enkov\_maksim@mail.ru

**STUDY OF COMBUSTION CHARACTERISTICS OF MIXED COMPOSITIONS WITH LOW  
EXCESS OXIDIZER COEFFICIENT**

M.O. Enkov, M.P. Orlova

Scientific Supervisor: Associate Prof., Ph.D. T.I. Gorbenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: enkov\_maksim@mail.ru

***Absrtact.** The paper presents the results of a thermodynamic study of the energy characteristics of the combustion of mixed compositions with a low oxidizer excess ratio. It is shown that the use of magnesium and silicon as additives to the base mixture composition leads to a decrease in the content of condensed combustion products. It was found that the introduction of 10% magnesium can reduce the mass fraction of condensed phases in comparison with the base mixture composition by 12%. It was investigated that the efficiency of adding silicon is higher than that of magnesium to reduce condensed boron carbide.*

**Введение.** В настоящее время повышается интерес к прямоточным воздушно-реактивным двигателям (ПВРД), что обусловлено их простотой устройства, малым весом конструкции, а также возможностью использования при высоких сверхзвуковых скоростях полета [1]. Известно, что в жидкостных и ракетных двигателях топливо размещается на борту ракеты. Топливо состоит из горючего вещества и окислителя, и одновременно является источником тепловой энергии и рабочего тела – газов, истекающих из сопла двигателя. В ПВРД окислителем является атмосферный кислород. В связи с этим отпадает необходимость в использовании специального окислителя, входящего в бортовой запас топлива [2]. Низкое содержание окислителя серьезно усложняет задачу по созданию быстрогорящих составов и по регулирования их баллистических характеристик. Использование неактивного связующего, с одной стороны, положительно сказывается на технологических и экономических аспектах производства, но с другой стороны, создание топлив с требуемыми параметрами горения представляет значительные трудности.

Цель данной работы – термодинамическое исследование энергетических характеристик смесевых композиций с низким коэффициентом избытка окислителя, расчет состава и количества продуктов горения, подбор добавок, влияющих на количество конденсированных продуктов горения.

**Экспериментальная часть.** Для выполнения поставленной цели в данной работе в качестве объекта исследования выбран компонентный состав базовой смесевой композиции (СК), содержащей окислители  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (37,5%) и  $\text{KClO}_4$  (24%), углеводородное горючее-связующее (5%) и

металлизированное горючее  $AlB_{12}$  (33,5%). Анализ научных публикаций показал серьезные проблемы по обеспечению полноты сгорания борсодержащих топлив. Поэтому представляется актуальным вопрос о частичной замене додекаборида алюминия на магний (Mg) или кремний (Si), имеющие низкую теплоту сгорания по сравнению с бором, но способные обеспечить большую полноту сгорания борсодержащего топлива и в конечном итоге повысить удельный импульс и дальность полета летательного аппарата. Таким образом, в исходный состав СК вводили добавки Mg или Si в количестве (3, 5, 10 масс.%) за счет снижения содержания  $AlB_{12}$ , с целью повышения энергетических характеристик СК и возможного понижения содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания.

Для определения энергетической эффективности смесевых композиций, а также количества конденсированной фазы в продуктах сгорания использовали программу термохимических равновесий TERRA, разработанную в МГТУ им. Н. Э. Баумана [3].

Термодинамический расчет характеристик горения смесевых композиций проведен при давлении в камере сгорания 4 МПа и на срезе сопла 0,1 МПа. В работе представлены основные зависимости адиабатической температуры горения ( $T_{ад}$ ), значения удельного импульса ( $I_{уд}$ ), массовой доля конденсированных фаз ( $z$ ), содержания карбида бора (содержится в большем количестве) в продуктах сгорания от количества содержания добавок Mg или Si в составе смесевой композиции.

**Результаты.** Введение в базовую смесевую композицию добавок магния и кремния, их процентное содержание по массе, оказывает влияние на температуру продуктов сгорания и удельный импульс.

Увеличение содержания кремния в составе смесевой композиции от 3 до 10 масс. % приводит к незначительному повышению адиабатической температуры горения СК, от 2114 К до 2124 К. При замене кремния на магний, адиабатическая температура существенно возрастает и изменяется в пределах от 2119 К до 2268 К.

Введение кремния в смесевую композицию от 3 до 10 масс. % увеличивает удельный импульс в диапазоне значений 204–207 с. При замене кремния на магний удельный импульс изменяется от 207 с до 216 с.

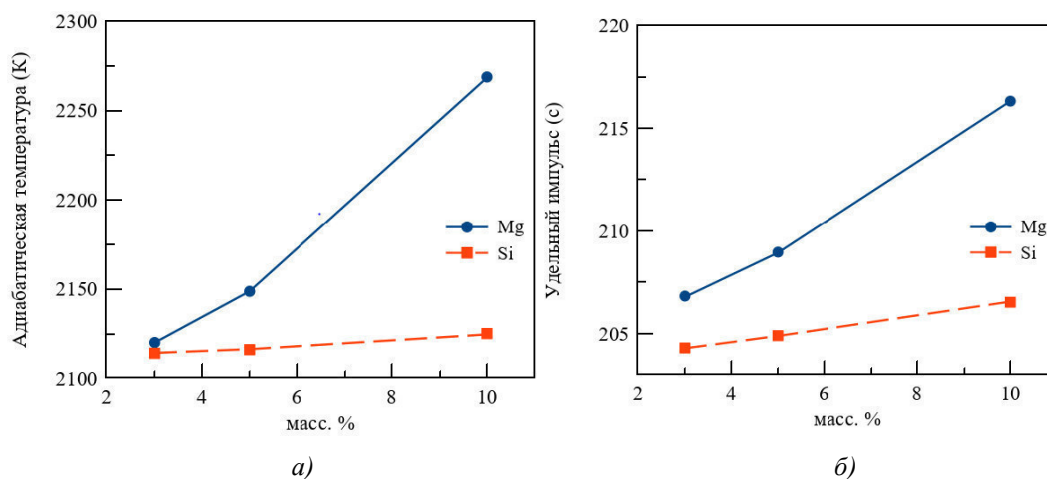


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры (а), удельного импульса (б) от содержания магния и кремния в смесевой композиции

Анализ результатов расчетов показал возможность использования Mg и Si не только для повышения энергетических характеристик, но и для снижения содержания конденсированных продуктов сгорания, и в частности снижения содержания карбида бора (термостойкое, трудно воспламеняющееся соединение).

Введение в СК кремния в количестве от 3 до 10 масс. % вызывает незначительное понижение массовой доли конденсированных фаз,  $z = 0,62-0,61$ . При идентичном содержании в СК добавки Mg наблюдается существенное снижение массовой доли конденсированных фаз от значения 0,59 до значения 0,55.

Увеличение содержания в СК Si или Mg от 3 до 10 масс. % приводит к существенному снижению карбида бора в продуктах сгорания по отношению к базовой смесевой композиции. Так добавка Si снижает содержание  $B_4C$  в 1,5 раза, а добавка Mg – в 1,2 раза. Наиболее эффективной добавкой, влияющей на снижение карбида бора в продуктах сгорания, показала себя добавка кремния.

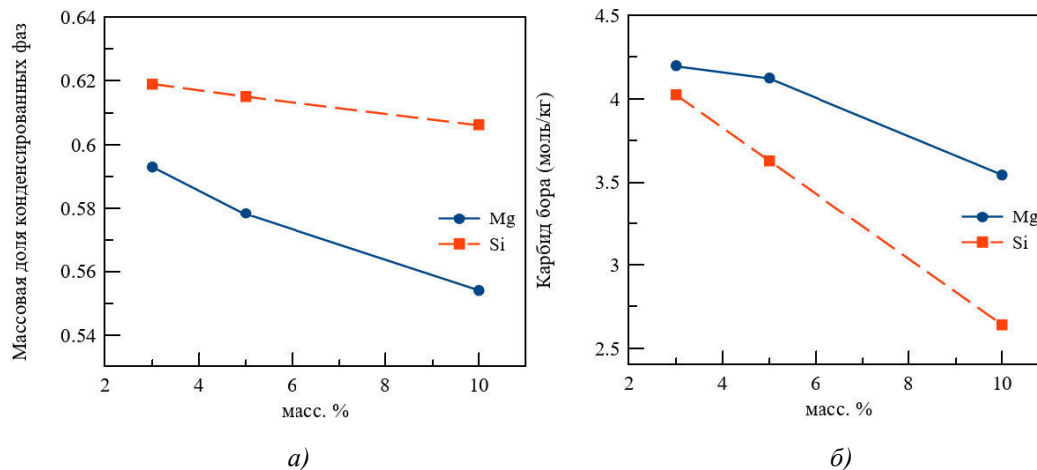


Рис. 2. Зависимость массовой доли конденсированных фаз (а), содержания карбида бора (б) от содержания магния и кремния в смесевой композиции

**Заключение.** Термодинамическим исследованием установлено, что введение 10% Mg позволяет понизить содержание массовой доли  $\kappa$ -фазы по отношению к базовой смесевой композиции на 12%. Показана возможность снижения конденсированного карбида бора за счет введения добавок Mg и Si. При этом эффективность добавки Si выше, чем Mg. Добавка кремния в количестве 10 масс. % уменьшает содержание карбида бора в продуктах сгорания в 1,75 раза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чёрный А.Н., Марченков Д.А., Синдицкий В.П. Исследование катализа горения топлив на основе перхлората аммония с большим избытком горючего // Успехи в химии и химической технологии. - 2012. – Том 26., №3. – С. 60-64.
2. Мазинг Г.Ю., Никитина И.Е. Теория прямоточного воздушно-реактивного двигателя. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. – 68 с.
3. Трусов Б. Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Горение и плазмохимия: III Междунар. симпоз. – Алматы: Изд-во Казахского нац. ун-та, 2005. – С. 52–57.

УДК 621.791.14

**СВАРКА ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ТИТАНОВЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ  
С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ**С.А. Ермакова, А.А. Елисеев

Научный руководитель: д.т.н. Колубаев Е.А.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г. Томск, Академический пр., 2/4, 634055

E-mail: [sae@ispms.tsc.ru](mailto:sae@ispms.tsc.ru)**FRICTION STIR WELDING TI-AL ALLOYS WITH ULTRASONIC IMPACT**S.A. Ermakova, A.A. Eliseev

Scientific adviser: Dr. Kolubaev E.A.

Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055

E-mail: [sae@ispms.tsc.ru](mailto:sae@ispms.tsc.ru)

**Abstract.** *High performance and reduced weight and cost are gaining importance in the aviation industry. There are different approaches to meet these requirements. In this study, titanium and aluminum alloys were welded using friction stir welding. The samples were divided into two groups, one of which was welded using ultrasound. Studies have shown that the strength of samples is influenced by many factors that are usually not taken into account. For example, the complexity of the interface between dissimilar materials and its roughness. It was found that the application of ultrasound during welding often increases the complexity of the interface and decreases its roughness, which generally leads to strengthening. This effect can neutralize the increase in the volume fraction of intermetallic compounds during the intensification of the welding process. The final strength consists of the number of defects, the volume fraction of intermetallics and the complexity of the interface.*

**Введение.** Для аэрокосмической отрасли особо остро стоит вопрос получения биметаллов титан-алюминий, поскольку традиционные плавящие способы сварки не позволяют получать качественные сварные соединения из этих материалов из-за значительных различий в их характеристиках [1]. В полученных швах образуется слой хрупких интерметаллидов, разупрочняющих соединение, и высокие напряжения на границе раздела [2]. Одна из возможностей соединения сплавов металлов титан-алюминий – это сварка трением с перемешиванием (СТП), которая происходит без плавления материала.

Ранее уже исследовались сварные швы титан-алюминий, полученные с помощью стыковой СТП и СТП внахлест через алюминий [3]. На границе раздела образуется слой интерметаллидов меньшей толщины, чем при плавящей сварке, а соединение представляет собой механическую смесь, которая тем прочнее, чем сильнее развита поверхность раздела [4]. С точки зрения развития поверхности раздела, нахлесточная сварка через титан может быть более успешна. При сварке через алюминий снижение скорости подачи для развития поверхности может вызвать перегрев алюминия, что приведет к его удалению из шва и росту интерметаллидов [5]. При сварке через титан данных проблем можно будет избежать, в виду его меньшей теплопроводности. В предыдущем исследовании [6] было обнаружено, что

уменьшение скорости подачи приводит к уменьшению дефектов и развитию поверхности раздела. Эти эффекты в совокупности способствовали увеличению прочности соединения в целом.

Ввод ультразвуковой вибрации при СТП может интенсифицировать пластическое течение материала вокруг сварочного инструмента и улучшить качество соединения. СТП соединение является механической смесью, поэтому наиболее важным для разнородных материалов является развитие поверхности раздела, чему может способствовать ультразвук. Данная работа направлена на разработку и подтверждение данных представлений.

**Экспериментальная часть.** Биметаллы производились сваркой трением с перемешиванием из листового проката алюминиевого сплава АМг5 толщиной 2,5 и титанового сплава ВТ1-0 толщиной 2,5 мм. Сварка трением с перемешиванием в среде аргона осуществлялась внахлест со стороны титана. Для сварки использовался инструмент из жаропрочного сплава ЖС6У с длиной пина 2,8 мм. Частота вращения инструмента варьировалась в диапазоне 950–1100 об/мин, скорость подачи – 90–100 мм/мин, аксиальная нагрузка на инструмент – 800–900 кг. Сварка осуществлялась с ультразвуком и без него. Приложение ультразвукового воздействия к заготовке осуществлялось посредством жесткого закрепления магнитострикционного преобразователя на свободном крае заготовки из титанового сплава. Частота ультразвука являлась резонансной и составляла 21,6 КГц. Мощность ультразвукового воздействия – 0,9 кВт.

Структура шва исследовалась с применением оптической световой и растровой электронной микроскопии. Для выявления механических свойств полученных соединений проводились механические испытания на растяжение. Для выявления фазовой структуры использовался растровый электронный микроскоп Microtrac SM-3000. Для выявления зеренной структуры использовался металлографический микроскоп Altamі MET-1S, образцы предварительно подвергались химическому травлению. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-7.

**Результаты.** Полученные соединения имеют типичную структуру зоны перемешивания, которая повторяет геометрию сварочного инструмента (рис. 1). Зоны термомеханического воздействия и термического влияния визуально почти отсутствуют, что также свойственно сварке трением с перемешиванием титана. В качестве критериев для оценки макроструктуры в данной работе выбраны ширина шва, глубина погружения верхнего листа в нижний, сложность границы раздела, суммарная площадь дефектов, шероховатость границы раздела и прочность. Обнаружено, что при воздействии ультразвука в процессе сварки увеличивается сложность границы раздела и уменьшается ее шероховатость, что приводит к упрочнению (рис. 2). Наибольшая прочность составила 85% от прочности исходного материала. Фрактографический анализ показал, что разрушение происходило как по алюминию, так и по титану и по интерметаллидам. Рентгеноструктурный анализ показал, что ультразвуковое воздействие может как увеличивать объемную долю интерметаллидов, так и уменьшать её. Также ультразвук в большинстве случаев позволил уменьшить количество дефектов.

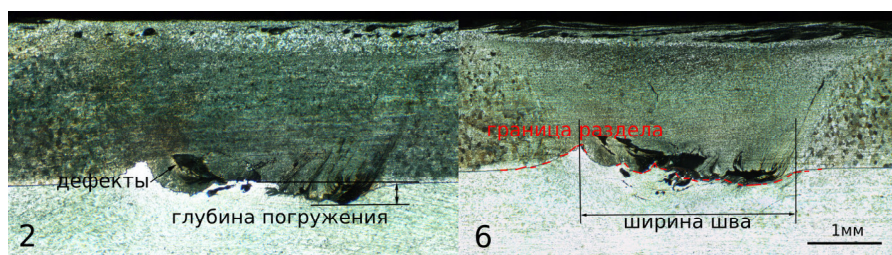


Рис. 1. Оптическое изображение образцов (2 – СТП, 6 – СТПУЗ)



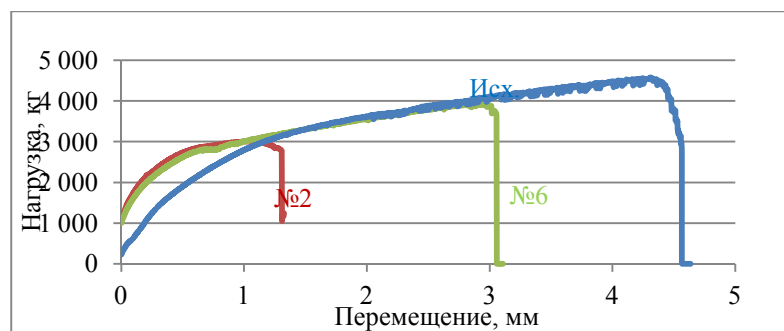


Рис. 2. Диаграмма «нагрузка-перемещение» механических испытаний титан-алюминиевых биметаллов, полученных сваркой трением с перемешиванием (2 – СТП, 6 – СТПУЗ)

**Закключение.** Как показали исследования, на прочность образцов влияет очень много факторов, которые обычно не принимаются во внимание. Например, сложность границы раздела разнородных материалов и её шероховатость. Обнаружено, что приложение ультразвука в процессе сварки часто увеличивает сложность границы раздела и уменьшает её шероховатость, что в целом приводит к упрочнению. Этот эффект может нивелировать увеличение объемной доли интерметаллидов при интенсификации процесса сварки. При этом между разнородными материалами не наблюдалось непрерывной прослойки интерметаллидов. Разрушение происходило как по алюминию, так и по титану и по интерметаллидам. Итоговая прочность складывается из количества дефектов, объемной доли интерметаллидов и сложности границы раздела.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wildn J, Bergmann J.P. Manufacturing of titanium/aluminium and titanium/steel joints by means of diffusion welding. // Welding and Cutting. – 2004. – Vol. 3(5). – P. 285 – 290.
2. Kah P., Shrestha M., Martikainen J. Trends in Joining Dissimilar Metals by Welding // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 440. – P. 269–276.
3. Li B., Zhang Z., Shen Y., Hu W., Luo L. Dissimilar friction stir welding of Ti–6Al– 4V alloy and aluminum alloy employing a modified butt joint configuration: Influences of process variables on the weld interfaces and tensile properties // Materials & Design. – 2014. – Vol. 53. – P. 838– 848.
4. Choi J.-W., Liu H., Fujii H. Dissimilar friction stir welding of pure Ti and pure Al // Materials Science and Engineering: A. – 2018. Vol. 730. – P. 168–176.
5. Watanabe M., Feng K., Nakamura Y., and Kumai S. Growth Manner of Intermetallic Compound Layer Produced at Welding Interface of Friction Stir Spot Welded Aluminum/Steel Lap Joint // Materials Transactions. – 2011. – Vol. 52(5). – P. 953–959.
6. Ermakova S.A., Eliseev A.A., Rubtsov V.E. Effect of feed speed on the quality of titanium-aluminum bimetal produced by friction stir welding // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2167. – P. 020091.

УДК 53.091

**ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ НА ЕЕ ТОПОЛОГИЮ  
И ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ**

В.В. Ерунцов, К.А. Просолов, М.А. Химич

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: eruntsov.98@gmail.com

**INFLUENCE OF METHODS FOR MODIFICATION OF METAL SURFACE ON TOPOLOGY  
AND RESIDUAL STRESS**

V.V. Eruntsov, K.A. Prosolov, M.A. Khimich

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Sharkeev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: eruntsov.98@gmail.com

**Abstract.** Various surface modification methods make elastic, plastic deformations and defects in the metal. They can have a certain effect on the sputtered coating and the response of living cells. By changing the relief, surface roughness and the value of the residual stress, it is possible to achieve a certain reaction of the cells. This report presents the results of a study of the influence of methods for modifying the surface of metals on the type and value of the formed residual stress.

**Введение.** На сегодня, большинство имплантатов изготавливается из металлических материалов [1]. Согласно международному стандарту ISO 5832, металлическими материалами, которые могут использоваться в имплантатах для хирургии, являются: сталь коррозионностойкая (нержавеющая), сплавы на основе кобальта, а также титан и его сплавы [2, 3]. Благодаря ряду преимуществ (высокая биосовместимость, наилучшее соотношение механических свойств и удельного веса, высокая коррозионная стойкость) титан и его сплавы постепенно вытеснили нержавеющую сталь и сплавы на основе кобальта в производстве некоторых групп имплантатов [2].

Процесс остеоинтеграции, а также адгезия клеток живой ткани во многом зависят от топологии и шероховатости поверхности имплантата. Так, например, чем выше шероховатость поверхности, тем больше площадь контакта кости с имплантатом [4]. Обычно степень шероховатости и топологию поверхности металлов изменяют путем различной модификации поверхности: шлифовка, полировка, электрохимическая полировка, струйно-абразивная обработка (САО). Также известно, что материалы в наноструктурированном состоянии способствуют пролиферации клеток. Для того, чтобы перевести материал из крупнокристаллического в субмикроструктурное состояние используют различные методы пластической деформации, например, прокатку [5]. Общим для всех методов модификации поверхности является формирование в металле остаточных напряжений. Под остаточными напряжениями понимают упругую деформацию, которая, сохраняется в объеме материала даже без внешнего воздействия. Каждый из вышеперечисленных методов модификации поверхности образует

определенные остаточные напряжения, однако до сих пор не исследованы численные значения величины остаточных напряжений, вносимых той или иной обработкой поверхности, принятой при производстве медицинских изделий. Целью данной работы является исследование методов модификации поверхности сплавов и их влияния на остаточные напряжения.

**Экспериментальная часть.** В данной работе исследование проводилось на 4-х группах образцов. Образцы представляют собой пластины из титановых сплавов (BT1-0 и Ti-6Al-7Nb) площадью  $10 \times 10 \text{ мм}^2$  и толщиной 1 мм. Они подвергались шлифовке, полировке, электрополировке и САО. После модификации поверхности образцов ее рельеф исследовался на металлографическом инвертированном микроскопе Altamі MET 1 MT. Оценка сформировавшихся остаточных напряжений проводилась методами рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Съемки для идентификации фазового состава осуществлялись в диапазоне углов  $2\theta$   $10\text{--}165^\circ$  с шагом сканирования  $0,05^\circ$  и временем экспозиции 5 с. Съемки для количественного определения остаточных напряжений проводились в диапазоне углов  $2\theta$   $148\text{--}160^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$  и временем экспозиции 20 с, при этом значения угла поворота образца  $\psi$  составили 0, 10, 20, 30, 40, 50 и  $60^\circ$  [6].

**Результаты.** На рис. 1 приведены изображения поверхности обработанных образцов при 20-ти кратном увеличении. При шлифовке и САО поверхность становится более рельефной, в сравнении с образцами после полировки и электрополировки, что также отражается и на их шероховатости (рис. 2 (а)).

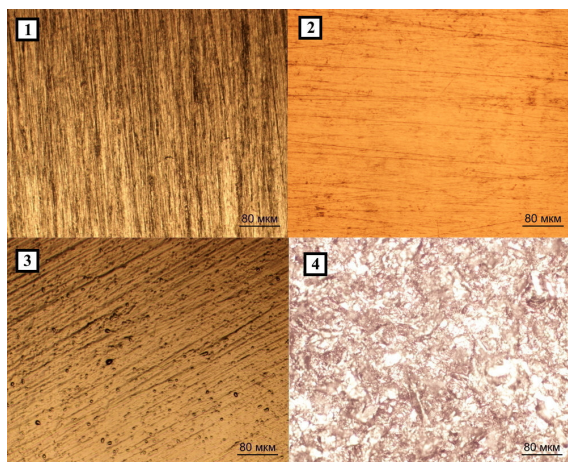


Рис. 1. Оптические изображения поверхности обработанных образцов. 1 – после шлифовки, 2 – после полировки, 3 – после электрополировки, 4 – после САО

На рис. 2 (б) приведены результаты расчета величины остаточных напряжений. При шлифовке наибольший вклад в образование остаточных напряжений вносит тепловой фактор – возникают сжимающие температурные напряжения, вызывающие пластическую деформацию сжатия. Вышеописанное также относится и к процессу полировки, но величина остаточных напряжений ниже. Это обусловлено меньшим размером алмазных частиц в пасте для полировки, а в следствии этого, меньшим вкладом теплового фактора [7]. При струйно-абразивной обработке поверхность металла подвергается бомбардировке абразивными частицами с кинетической энергией, достаточной для создания пластической деформации. Каждая частица после себя оставляет небольшие углубления, поверхностный слой характеризуется небольшими растягивающими остаточными напряжениями. Под поверхностью металл стремится восстановить свою первоначальную форму, формируя в итоге

сжимающие остаточные напряжения [8]. Некоторые образцы в работе подвергались холодной прокатке. В результате холодной прокатки на поверхности металла образуются остаточные напряжения растяжения, внутри – сжатия [5].

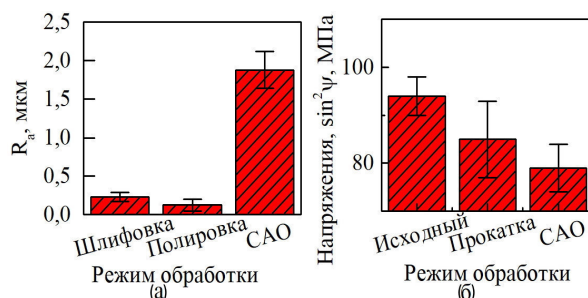


Рис. 2. а – шероховатость поверхности образцов в зависимости от метода обработки, б – величина остаточных напряжений в зависимости от метода модификации поверхности

**Закключение.** В результате проведенных исследований было определено, как каждый из методов модификации поверхности металла влияет на ее микрорельеф, а также рассчитана величина сформированных остаточных напряжений. Величина остаточных напряжений для исходных образцов составила  $\sigma = -94 \pm 4$  МПа, после прокатки –  $\sigma = -85 \pm 8$  МПа и после CAO –  $\sigma = -79 \pm 5$  МПа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Илларионов А.Г., Гриб С.В., Юровских А.С., Волокитина Е.А., Гилев М.В., Азорина Т.С. Применение металлических материалов для медицинских имплантатов // Вестник Ивановской медицинской академии. – 2017. – Т.22., № 4. – С. 46–50.
- Савич В.В., Сарока Д.И., Киселев М.Г., Макаренко М.В. Модификация поверхности титановых имплантатов и ее влияние на их физико-химические и биомеханические параметры в биологических средах. – Минск: Беларус. навука, 2012. – 244 с.
- ГОСТ Р ИСО 5832-3-2014. Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 3. Деформируемый сплав на основе титана, 6-алюминия и 4-ванадия (с Поправкой) [Электронный ресурс]. – Введ. 2016 – 01 – 01. – Электрон. текстовые дан. – М.: Стандартинформ, 2015. – 9 с. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200116339>
- Штанский Д.В., Житняк И.Ю., Башкова И.А., Погожев Ю.С., Шевейко А.Н., Глушанкова Н.А. Влияние элементного состава и топографии поверхности на адгезию, пролиферацию и дифференцировку остеобластов // Биологические мембраны. – 2010. – Т. 27., № 4. – С. 325–330.
- Целиков А.И., Томленов А.Д., Зюзин В.И. и др. Теория прокатки. Справочник. – М.: Металлургия, 1982. – 335 с.
- Chimmat M., Srinivasan D. Understanding the Residual Stress in DMLS CoCrMo and SS316L using X-ray diffraction // Procedia Structural Integrity. – 2019. – Vol. 14. – P. 746–757.
- Биргер И.А. Остаточные напряжения. – М.: МАШГИЗ, 1963. – 232 с.
- Maawad E.K.S. Residual Stress Analysis and Fatigue Behavior of Mechanically Surface Treated Titanium Alloys [Electronic resource]. – Access mode: [https://hgz.de/imperia/md/content/hzg/zentrale\\_einrichtungen/bibliothek/berichte/hzg\\_report\\_2013\\_1](https://hgz.de/imperia/md/content/hzg/zentrale_einrichtungen/bibliothek/berichte/hzg_report_2013_1)

УДК 666.7

**ВЛИЯНИЕ АРМИРОВАНИЯ ВОЛОКНАМИ SiC ЛАМИНАТОВ НА ОСНОВЕ  $Ti_3Al(Si)C_2$ ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ**А.Е. Жданов, Е.Б. Кашкаров, Н.С. Пушилина

Научный руководитель: к.т.н. М.С. Сыртанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aez14@tpu.ru

**EFFECT OF SiC FIBER REINFORCEMENT OF  $Ti_3Al(Si)C_2$ -BASED LAMINATES OBTAINED BY  
SPARK PLASMA SINTERING OF PRE-CERAMIC PAPERS**A.E. Zhdanov, E.B. Kashkarov, N.S. Pushilina

Scientific Supervisor: Ph.D., M.S. Syrtanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Email: aez14@tpu.ru

**Abstract.** *SiCf/ $Ti_3Al(Si)C_2$ -based composites are analyzed. SiC fibers have a strong influence on the bending strength values and fracture mechanisms of sintered composite materials. It was found that the use of a coating on SiC fibers with subsequent reinforcement of  $Ti_3SiC_2$  laminates increases their strength by 20% compared to laminates with reinforced fibers without coating. The Vickers hardness of reinforced laminates is  $9 \pm 1$  GPa.*

**Введение.** Материалы на основе  $SiC_f/Ti_3Al(Si)C_2$  МАХ-фазы обладают свойствами характерными как для металлов, так и для керамик, такими как высокая прочность на изгиб, небольшой вес, хорошая коррозионная стойкость, устойчивость к тепловым ударам, а также легко обрабатываются [1]. Кроме того, этот класс материалов является прочным и устойчивым к ползучести, а также демонстрирует высокотемпературную пластичность. Благодаря сочетанию таких свойств данный материал имеет большую исследовательскую ценность.

Для синтеза материалов на основе МАХ-фаз используются различные методы, такие как горячее прессование (ГП) или горячее изостатическое прессование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез. (СВС) и искровое плазменное спекание (ИПС). В последнее время интерес представляет получение материалов на основе МАХ-фаз с градиентной структурой. Для этого одним из наиболее перспективных методов является использование прекерамической бумаги, которая позволяет быстро получать многокомпонентные системы. Для упрочнения керамической матрицы используется армирующее волокно. Таким образом, целью данной работы явилось изучение влияния армирования волокнами SiC на структуру и композитных материалов на основе  $Ti_3Al(Si)C_2$ , полученных из прекерамической бумаги методом ИПС.

**Материалы и методы исследования.** В качестве исходного материала использовалась прекерамическая бумага с различным порошковым наполнителем на основе МАХ-фазы. Бумага была изготовлена на динамическом ручном листоформирующем станке D7 по методике, подробно описанной в работе [2]. Искровое плазменное спекание проводилось на машине SPS 10-4. В качестве армирующего

материала использовались непрерывные волокна SiC. Осаждение C-покрытия осуществлялось методом химического осаждения из паровой фазы. Макроструктуру и дефекты спеченных композитных материалов изучали методом рентгеновской компьютерной томографии (КТ) на аппарате Orel-MT. КТ-комплекс оснащен рентгеновской трубкой XWT-160-, рентгеновским детектором PaxScan2520V. Микроструктуру и элементный состав анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием Vega3. Твердость по Виккерсу измеряли с помощью микротвердомера КВ 30S. Расчет прочности на изгиб проводили по формуле:

$$\delta_{\max} = \frac{F}{t^2} \left\{ (1 + \nu) + \left[ 0.485 \ln \frac{R_d}{t} + 0.52 \right] + 0.48 \right\},$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $F$  – нагрузка на образец,  $t$  – толщина образца,  $R_d$  – радиус образца.

**Результаты и их обсуждение.** Твердость по Виккерсу армированных волокном ламинатов на основе  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$  составила  $9 \pm 1$  ГПа. Высокая твердость ламинатов по сравнению с чистыми МАХ-фазами обусловлена наличием твердых фаз TiC (~25 ГПа) и/или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~18 ГПа). Прочность на изгиб спеченных ламинатов суммирована и сопоставлена с литературными данными в таблице 1. Армирование волокном SiC с углеродным покрытием повышает прочность на изгиб ламинатов на основе  $\text{SiCf}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$  на 20% (до 990 МПа) по сравнению с ламинатами без покрытия. Полученные результаты находятся на том же уровне или превышают значения, полученные в других работах [3].

Таблица 1

*Механические свойства армированных волокнами ламинатов на основе  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$   
и некоторые литературные данные*

Материал	Прочность на изгиб, МПа	Способ и параметры спекания
Композит на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$	930±60	ИПС, 1250°C, 50 МПа
Ламинат на основе $\text{SiCf}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$	780±40	ИПС, 1250°C, 50 МПа
Ламинат на основе $\text{C}/\text{SiCf}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$	990±70	ИПС, 1250°C, 50 МПа
Композит на основе $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ со вторичными фазами $\text{Ti}_2\text{AlC}$ и TiC	900	ГП, 1300°C, 25 МПа
Композит $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$	500	ГП, 1400°C, 25 МПа

На рисунке 1 показаны СЭМ изображения поверхности  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ . На основе СЭМ можно сделать вывод, что волокна SiC не растворяются в матрице, структура имеет расслоения характерные для МАХ-фаз. Границы раздела волокно-покрытие играют важную роль в сопротивлении разрушению за счет прогиба и разветвления трещин на этих границах раздела.

Элементный анализ показывает содержание фазы TiC и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  как примесных композитов.



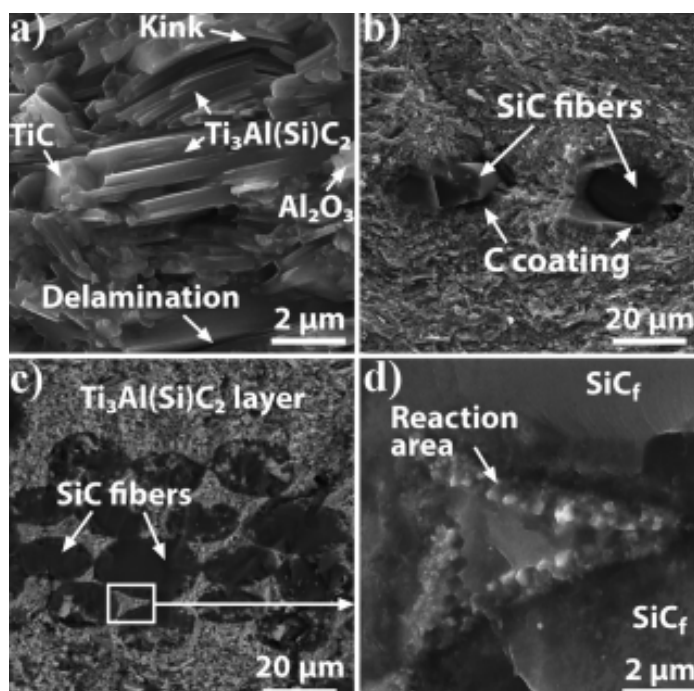


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности разрушения слоя на основе (а)  $Ti_3Al(Si)C_2$ , (б) слоя  $Ti_3Al(Si)C_2$ , армированного углеродным покрытием SiC-волокном, (в) слоя  $Ti_3Al(Si)C_2$ , армированного непокрытым SiC-волокном, и (г) увеличенной площади реакционной зоны между волокном и слоями на основе МАХ-фазы

**Выводы.** В ходе работы были изучены композиты на основе  $SiC_f/Ti_3Al(Si)C_2$ . Волокна SiC оказывают сильное влияние на значения прочности на изгиб и механизмы разрушения спеченных композитных материалов. Было установлено, что использование углеродного покрытия на волокна SiC с последующим армированием ламинатов  $Ti_3Al(Si)C_2$  повышает их прочность на 20% по сравнению с ламинатами упрочненными волокнами без покрытия. Твердость по Виккерсу армированных ламинатов составляет  $9 \pm 1$  ГПа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта 19-19-00192.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. The MN+1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Progress in Solid State Chemistry. – 2000. – Vol. 28, Issues 1–4. – P. 201-281.
2. Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Sedanova E.P., Ivashutenko A.S., Lider A.M., Travitzky N. Fabrication of Paper-Derived  $Ti_3SiC_2$ -Based Materials by Spark Plasma Sintering // Advanced Engineering Materials – 2020. – Vol. 22, Issues 6. – P. 2000136.
3. Guo S., Hu C., Gao H., Tanaka Y., Kagawa Y. SiC(SCS-6) fiber-reinforced  $Ti_3AlC_2$  matrix composites: Interfacial characterization and mechanical behavior // Journal of the European Ceramic Society. 2015. – Vol. 35, Issues 5. – P. 1375–1384.

УДК 539.371

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО СТАРЕНИЯ НА ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ И  
СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ В ВЫСОКОНИКЕЛЕВЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ TiNi**

М.В. Жердева, Е.Е. Тимофеева

Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [zhmv98@mail.ru](mailto:zhmv98@mail.ru)

**INFLUENCE OF TWO-STAGE AGING REGIMES ON THE EFFECT OF SHAPE MEMORY AND  
SUPERELASTICITY IN HIGH NICKEL SINGLE CRYSTALS TiNi**

M.V. Zherdeva, E.E. Timofeeva

Scientific Supervisors: Assoc. prof., Dr. E.Yu. Panchenko, Prof., Dr. Y.I. Chumlyakov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [zhmv98@mail.ru](mailto:zhmv98@mail.ru)

**Abstract.** *In this work researched the influence of the load applied during aging on the regularities of the development of martensitic transformations (MT) and the shape memory effect (SME) in high-nickel single crystals of Ti-51.7at. % Ni, in which, due to two-stage aging at 823 K + 673 K a bimodal size distribution of Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> particles (large + small) has been formed. Aging at 823 K, 1 h under load and in the free state, crystals with one and four variants of large Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> particles were obtained. In crystals aged under load, in comparison with those aged in a free state, the MF temperatures increase ( $M_s$  increases by 30 K), thermal hysteresis decreases (1,6 times), the maximum reversible deformation during SME development is observed at stresses 5 times lower.*

**Введение.** Известно [1], что в высоконикелевых сплавах TiNi двухступенчатое старение (сначала при высокой 773 – 823 К, а затем при низкой температуре 573 – 673 К) приводит, во-первых, к выделению частиц Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> двух размеров: крупных 100 ÷ 400 нм и мелких менее 30 нм. Во-вторых, такое старение значительно улучшает функциональные свойства: повышает предел прочности до 2 ГПа и более, обеспечивает развитие сверхэластичности (СЭ) в широком интервале температур 200 К и более, значительно снижает напряжения, необходимые для получения обратимой деформации при развитии эффекта памяти формы (ЭПФ) [1].

Интерес представляет получение такой структуры с бимодальным распределением частиц Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, где крупные частицы будут расположены ориентировано, и последующее исследование влияния числа вариантов крупных частиц на закономерности развития МП под нагрузкой. Получить ориентированное расположение частиц возможно за счет старения под нагрузкой [1]. Поэтому данная работа посвящена исследованию влияния нагрузки, приложенной в ходе первой ступени старения на закономерности развития МП под нагрузкой в высоконикелевых монокристаллах Ti-51,7ат. %Ni.

**Материалы и методы исследования.** Исследуемые монокристаллы выращены методом Бриджема в атмосфере инертного газа. После роста монокристаллы подвергали высокотемпературному отжигу при 1253 К, 1 час с последующей закалкой в воду. Для исследования проводили двухступенчатое

старение в вакуумной установке при следующих режимах: 1) старение при 823 К 1 час в свободном состоянии и последующее старение при 673 К 1 час в свободном состоянии (кристаллы FF); 2) старение при 823 К 1 час под сжимающей нагрузкой 100 МПа вдоль  $\langle 111 \rangle$ -направления и последующее старение при 673 К 1 час в свободном состоянии (кристаллы SF). Для исследования выбрана высокопрочная ориентация  $\langle 001 \rangle$  для испытаний под сжимающей нагрузкой.

Крупные образцы с осью сжатия  $\langle 111 \rangle$  в форме параллелепипедов (размерами  $11 \times 13 \times 3$  мм<sup>3</sup>) старили при 823 К 1 час под сжимающей нагрузкой. Одновременно в камере находились образцы с осью сжатия  $\langle 001 \rangle$  (размерами  $3 \times 3 \times 6$  мм<sup>3</sup>) в свободном состоянии. После, из состаренных параллелепипедов были вырезаны образцы размером  $3 \times 3 \times 6$  мм<sup>3</sup> вдоль  $\langle 001 \rangle$ -направления. Затем все образцы состарены при 673 К, 1 час в свободном состоянии. Скорость охлаждения/нагрева при старении составляла 15 К/мин.

**Результаты.** При высокотемпературном и низкотемпературном старении происходит выделение частиц  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  размерами  $d \sim 600$  нм и  $d < 10 - 30$  нм, соответственно [1]. Старение в свободном состоянии приводит к выделению четырёх вариантов частиц. Нагрузка, приложенная в ходе старения, приводит к уменьшению вариантов частиц  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  от 4 до 1. Частицы смыкаются, образуя ансамбли параллельных пластин волнообразной формы длиной 3 – 5 мкм. Из-за различия параметров решеток частицы и матрицы в материале образуются локальные внутренние поля напряжений около каждой частицы. Локальные поля от ориентированных частиц складываются в дальнедействующие, которые характерны для кристаллов SF и не наблюдаются в кристаллах FF с четырьмя вариантами частиц. Это приводит, во-первых, к повышению температур МП  $B2-R-B19'$  в кристаллах SF, по сравнению с кристаллами FF (таблица 1). При охлаждении в свободном состоянии в матрице исходной  $B2$ -фазы зарождаются и растут несколько вариантов мартенсита с различной ориентацией, формирующие самоаккомодирующую структуру с минимальной упругой деформацией вариантов. В этом случае макроскопическое изменение размеров образца не происходит [2].

Таблица 1

*Характеристические температуры  $B2-R-B19'$  МП для состаренных монокристаллов Ti-51,7 ат. %Ni*

Кристаллы	$M_s$ , К	$M_f$ , К	$A_s$ , К	$A_f$ , К	$T_R$ , К
FF	260	210	301	320	320
SF	290	272	313	337	325

Дальнедействующие поля напряжений  $\langle \sigma_G \rangle$ , способствуют образованию мартенсита аналогично внешним приложенным полям напряжений. Поэтому повышение температуры  $M_s$  за счет таких полей можно описать в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса (1) [3]:

$$\Delta M_s(\sigma) = -\frac{\varepsilon_{tr}}{\Delta S} \langle \sigma_G \rangle \quad (1)$$

Величину напряжений  $\langle \sigma_G \rangle$  можно оценить по разнице температуры начала  $R-B19'$  МП в монокристаллах FF и SF.  $\Delta M_s$  составляет 30 К, величина  $\Delta S/\varepsilon_{tr}$  оценена по зависимости напряжение-температура и равна  $\sim 7$  МПа/К. Следовательно,  $\langle \sigma_G \rangle \approx 210$  МПа.

Во-вторых, ориентированный рост частиц вызывает изменение закономерностей развития ЭПФ. На рис. 1а, б представлены кривые  $\varepsilon(T)$  при различном уровне приложенных напряжений. В отличие от МП в свободном состоянии, при охлаждении/нагреве под нагрузкой вместе с самоаккомодирующей

структурой образуется ориентированный вариант  $B19'$ -мартенсита. С появлением ориентированного варианта мартенсита при охлаждении связана макроскопическая деформация.

С ростом внешних напряжений объемная доля ориентированного мартенсита увеличивается, с этим связан рост величины деформации и уменьшение термического гистерезиса  $\Delta T_g$ . Максимальная обратимая деформация  $\varepsilon_{max} = 1,5\%$  и до  $\varepsilon_{max} = 1,7\%$  достигается при 400 МПа и 75 МПа для кристаллов FF и SF, соответственно. Максимальные значения  $\Delta T_g$  составляют 80 и 50 К, соответственно. Уменьшение гистерезиса свидетельствует об уменьшении рассеяния в цикле превращения и может быть связано с уменьшением объемной доли разориентированного мартенсита охлаждения.

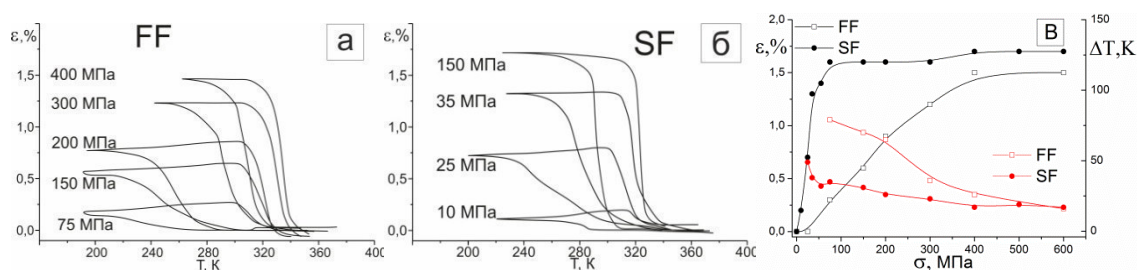


Рис. 1. Кривые  $\varepsilon(T)$  для монокристаллов Ti-51,7ат. % Ni:

а) кристалл FF; б) кристалл SF; в) зависимость  $\varepsilon(\sigma)$  монокристаллов Ti-51,7ат. %Ni

**Закключение.** В данной работе на монокристаллах Ti-51,7ат.% Ni с ориентацией  $\langle 001 \rangle$  впервые проведено исследование влияние нагрузки, приложенной в ходе старения на закономерности развития МП и ЭПФ в высоконикелевых монокристаллах Ti-51,7ат.%Ni, в которых за счет двухступенчатого старения сформировано бимодальное распределение частиц по размерам (крупные + мелкие). Показано, что за счет приложения нагрузок при старении появляются дальнедействующие поля напряжений, которые приводят к повышению температур начала  $B2-R-B19'$  МП в свободном состоянии, уменьшению напряжений, необходимых для наблюдения минимальной и максимальной обратной деформации при развитии ЭПФ в термоциклах и уменьшению термического гистерезиса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timofeeva E.E. [et al.] The superelasticity and shape memory effect in Ni-rich Ti-51.5Ni single crystals after one-step and two-step ageing // Materials Science and Engineering A. – 2020. – Vol. 796. – P. 140025.
2. Лободюк В. А. [и др.] Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т.111. – № 2. – С. 169–194.
3. Гюнтер В. Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения – Томск: Изд. Томского университета, 2006. – 296 с.

УДК 620.186

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФАЗОВЫЙ  
СОСТАВ АЗОТИРОВАННЫХ СЛОЕВ В АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ**Е.А. Загибалова<sup>1,2</sup>, В.А. Москвина<sup>2</sup>Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова<sup>2</sup>, аспирант В.А. Москвина<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [zagibalova-lena99@mail.ru](mailto:zagibalova-lena99@mail.ru)**THE EFFECT OF ION-PLASMA TREATMENT TEMPERATURE ON PHASE COMPOSITION  
OF NITRIDED LAYERS IN AUSTENITIC STAINLESS STEEL**E.A. Zagibalova<sup>1,2</sup>, V.A. Moskvina<sup>2</sup>Scientific Supervisors: Doctor of Sciences E.G. Astafurova<sup>2</sup>, PhD student V.A. Moskvina<sup>2</sup><sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055

E-mail: [zagibalova-lena99@mail.ru](mailto:zagibalova-lena99@mail.ru)

**Abstract.** In this work, the effect of the temperature of ion-plasma treatment (IPT) in a mixture of nitrogen and hydrogen gases on phase composition of nitrided layers in austenitic stainless steel AISI 316L was investigated. In process of IPT at  $400 \pm 10$  °C, a surface single-phase (S-phase) layer with a thickness of  $\approx 3-4$   $\mu\text{m}$  is formed. With an increase the temperature of IPT by 150 °C, the layer thickness increases up to 50–60  $\mu\text{m}$  and composite structure forms, which consists of nitrogen-doped austenite Fe- $\gamma\text{N}$ , chromium nitride CrN,  $\alpha$ -Fe and residual austenite Fe- $\gamma$ .

**Введение.** Аустенитные нержавеющие стали (АНС) широко используются во многих областях промышленности благодаря привлекательным физико-механическим свойствам, но низкие твердость и трибологические свойства АНС могут сократить срок службы отдельных деталей конструкций и машин. Износостойкость стали может быть повышена методами инженерии поверхности (физическое или химическое осаждение покрытий из паровой фазы, плазменное напыление) или процессов диффузии (науглероживание или азотирование). Ионно-плазменное насыщение поверхностного слоя атомами внедрения (в частности, азотом) является перспективным методом модификации структуры и фазового состава поверхностных слоев АНС. Однако, если данные стали обрабатываются при температурах, обычно используемых для азотирования низколегированных сталей (около 500°C или выше), наблюдается значительное снижение коррозионной стойкости из-за выделения нитрида хрома. При использовании температур обработки ниже 500°C модифицированный поверхностный слой состоит из метастабильной фазы пересыщенного аустенита, известной как S-фаза, для которой характерны высокая твердость и коррозионная стойкость. При температурах обработки около 450°C или выше, помимо S-фазы, в поверхностных слоях присутствуют нитрид хрома CrN и  $\alpha$ -Fe [1]. В данной работе исследовали



влияние температуры ионно-плазменного воздействия в смеси газов азота и водорода на фазовый состав азотированных слоев в аустенитной нержавеющей стали AISI 316L.

**Материалы и методы исследования.** Аустенитная нержавеющая сталь марки AISI 316L (Fe-17Cr-13Ni-2,7Mo-1,7Mn-0,5Si-0,01C масс. %) была выбрана для исследования. Предварительно гомогенизированные заготовки стали были прокатаны при комнатной температуре до степени осадки  $\varepsilon \approx 40\%$  и отожжены в среде аргона в течение 5 ч при температуре  $T=1050^\circ\text{C}$  с охлаждением в воду. Из полученных заготовок были вырезаны плоские образцы размерами  $10 \times 10 \times 3$  мм. Ионно-плазменное азотирование образцов проводили при температурах  $T=400 \pm 10^\circ\text{C}$  и  $T=550 \pm 10^\circ\text{C}$  в течение 12 часов в среде  $70\%\text{N}_2+30\%\text{H}_2$  при давлении  $P=300$  Па. Ионно-плазменную обработку в тлеющем разряде образцов AISI 316L осуществляли на модернизированной установке ЭЛУ-5. Микроструктуру образцов в поперечном сечении исследовали с применением оптической микроскопии (микроскоп Altamі MET 1C). Рентгенофазовый анализ образцов до и после азотирования проводили на дифрактометре ДРОН-7 в Co-K $\alpha$ -излучении.

**Экспериментальные результаты.** На рисунке 1 представлены оптические изображения образцов стали AISI 316L в исходном состоянии (а) и после ИПО при  $400^\circ\text{C}$  (б) и  $550^\circ\text{C}$  (в). После термомеханической обработки образцы обладали крупнозернистой структурой со средним размером зерна  $d=55 \pm 31$  мкм (рис. 1а). В процессе предварительной термомеханической обработки в заготовках не происходит фазовых превращений и образцы имеют аустенитную структуру с параметром решетки  $a_{\text{Fe-}\gamma}=3,603 \pm 0,001$  нм (рис. 2). В результате ионно-плазменного насыщения, независимо от температуры, в стали формируются однородные поверхностные слои различной толщины. При температуре  $400^\circ\text{C}$  образуется тонкий поверхностный слой толщиной  $\approx 3-4$  мкм. При повышении температуры ИПО на  $150^\circ\text{C}$  толщина слоя увеличивается до  $50-60$  мкм.

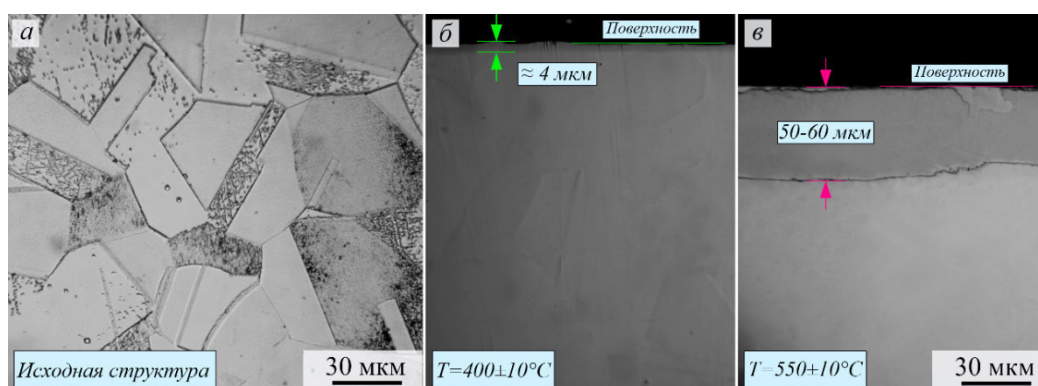


Рис. 1. Оптические изображения исходной микроструктуры (а) и микроструктуры после ИПО при  $400 \pm 10^\circ\text{C}$  (б) и  $550 \pm 10^\circ\text{C}$  (в), полученной в поперечном сечении образцов

На рисунке 2 представлены рентгенограммы для стальных образцов AISI 316L в исходном состоянии и после ИПО в зависимости от температуры обработки. Рентгенофазовый анализ свидетельствует о том, что ионно-плазменная обработка при температуре  $400^\circ\text{C}$  приводит к образованию в поверхностном слое пересыщенного однофазного твердого раствора азота в аустените – S-фазы с ГЦК кристаллической решеткой. S-фаза имеет характерные взаимные смещения рентгеновских линий, что происходит за счет микронапряжений и дефектов упаковки, вызванных растворением большого количества азота в аустенитной структуре. Также из-за изменения параметра решетки аустенита при ИПО происходит



снижение интенсивности, уширение и смещение пиков легированного атомами азота аустенита по отношению к исходным положениям аустенитных пиков. Параметр кристаллической решетки для S-фазы увеличивается по сравнению с данными для исходной аустенитной фазы и составляет  $a_S=4,683\pm0,059$  нм. Фазовый состав поверхностного слоя, полученный при  $550^\circ\text{C}$ , включает легированный азотом аустенит  $\text{Fe-}\gamma_N$  ( $a_{\text{Fe-}\gamma_N}=3,642\pm0,067$  нм), нитрид хрома  $\text{CrN}$  ( $a_{\text{CrN}}=4,154\pm0,101$  нм), ОЦК-железо  $\alpha\text{-Fe}$  ( $a_{\text{Fe-}\alpha}=2,842\pm0,079$  нм) и малую долю остаточного аустенита  $\text{Fe-}\gamma$  ( $a_{\text{Fe-}\gamma}=3,606\pm0,003$  нм).

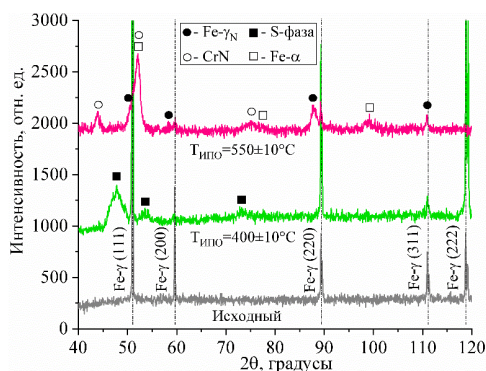


Рис. 2. Рентгенограммы для образцов стали AISI 316L до и после ИПО  
при температурах  $400^\circ\text{C}$  и  $550^\circ\text{C}$

Несмотря на то, что при температуре  $400^\circ\text{C}$  образуется однофазная структура аустенита с высоким количеством атомов внедрения, полученный слой очень тонкий (до 4 мкм). При повышении температуры ИПО на  $150^\circ\text{C}$  при одинаковом времени обработки толщина азотированного слоя увеличивается в десятки раз, что связано с повышением коэффициента диффузии азота в структуре стали при повышении температуры [2]. При этом пересыщенная азотом аустенитная фаза претерпевает распад, в результате которого формируется композиционный слой сложного состава. Эти данные подтверждают результаты работы [1] о том, что при повышении температуры ионного азотирования до  $450^\circ\text{C}$  и выше, помимо S-фазы, в структуре аустенитной нержавеющей стали формируются фазы CrN и  $\alpha\text{-Fe}$ .

**Закключение.** При ИПО при температуре  $400^\circ\text{C}$  образуется тонкий поверхностный однофазный слой толщиной  $\approx 3\text{--}4$  мкм, состоящий из S-фазы. При повышении температуры ИПО на  $150^\circ\text{C}$  значительно увеличивается толщина слоя до 50–60 мкм, однако, образуется гетерофазная структура, состоящая из легированного азотом аустенита  $\text{Fe-}\gamma_N$ , нитрида хрома CrN и ОЦК-железа  $\alpha\text{-Fe}$  и остаточного аустенита  $\text{Fe-}\gamma$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 20-38-70031. Авторы благодарны д.т.н. Рамазанову К.Н. за помощь с ионно-плазменной обработкой образцов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borgioli F., Fossati A., Galvanetto E., Bacci T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 2474–2480.
2. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

УДК 621.315.02

**СХЕМА ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ С УЧЕТОМ БОЛЬШОГО ЧИСЛА  
НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ**

О.Ф. Задорожный

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Н. Давыдов

Томский государственный университет системы управления и радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: [oleg9300@mail.ru](mailto:oleg9300@mail.ru)

**THE RADIATIVE RECOMBINATION SCHEME IN VIEW OF A LARGE NUMBER OF CHARGE  
CARRIERS IN THE QUANTUM WELL HETEROSTRUCTURE**

O.F. Zadorozhny

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.N. Davydov

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,

Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: [oleg9300@outlook.com](mailto:oleg9300@outlook.com)

**Abstract.** *The technique for describing the number of acts of recombination of electron-hole pairs, in which account is taken of the difference in the concentrations of recombining particles was analyzed. The proposed method for the number of acts of recombination by means of calculating the inverse sum of reciprocal values of concentrations using participation functions. It is shown that with such a description of the number of recombination events, an increase in the dopant concentration reduces the number of events, but leaves the radiative recombination time unchanged at any injection level.*

**Введение.** В данном докладе анализируется задача по нахождению скорости излучательной рекомбинации (ИР) носителей заряда в светоизлучающих полупроводниковых приборах с квантовыми ямами с учетом различия концентраций носителей заряда в активной области [1].

**Описание рекомбинации с помощью обратной суммы обратных величин концентраций.** Пользуясь классическим выражением для определения скорости ИР  $R_i$  [2], можно выяснить физическую причину уменьшения времени ИР с ростом концентрации одного типа носителей заряда при малых уровнях инжекции заряда в яме:  $R_i = R_i^0 + \delta R_i = B_i (n_0 + \delta n) \cdot (p_0 + \delta p) \approx B_i n_i^2 + B_i n_0 \cdot \delta p$  т.е. рост концентрации донорной примеси увеличивает скорость рекомбинации пропорционально концентрации –  $\delta R_i \approx B_i \cdot n_0 \cdot \delta p$ , и не зависит от концентрации неосновных носителей, а определяется концентрацией основных носителей. Физически такой результат возможен, если вокруг одной дырки находится много электронов, способных прорекомбинировать с ней. Однако если концентрация электронов уже на два и более порядков больше концентрации дырок, то дальнейшее увеличение концентрации электронов окажет меньшее влияние на скорость рекомбинации по причине уменьшения вероятности взаимодействия  $B_i$ , что не учтено. При больших различиях концентраций электронов и дырок скорость ИР будет определяться числом носителей с минимальной концентрацией – дырками. При этом каждая из них будет окружена сотней – тысячей электронов. Число актов рекомбинации будет определяться уже

концентрацией неосновных носителей – меньшей из концентраций электронов и дырок. В произведении двух величин минимальную величину можно найти, используя операцию вычисления обратной суммы обратных величин (ОСОВ).

Из изложенного выше следует, что при большом различии (разбалансе) концентраций рекомбинирующих частиц физически реализуемое число актов межзонной рекомбинации зависит от минимального значения из величин  $p$  и  $n$ . Математически это положение можно описать вычислением ОСОВ, что для двух слагаемых дает результат, не превышающий минимальную из складываемых величин. Тогда величину  $R_i$  между  $n$ - и  $p$ -КЯ можно определить так:

$$R_i = A_i \cdot \left( \frac{n \cdot p}{n + p} \right) \quad (1)$$

Для приведенных примеров выражение (1) дает правильный результат при любом разбалансе концентраций за исключением случая  $n \cong p$ , когда он оказывается 2 раза меньше физически наблюдаемого. В данное выражение (1), введен знаменатель сумму концентраций носителей заряда и упомянутую выше недостающую двойку. Двухкратное увеличение результата по (1) устраняется введением в него функции участия  $f(n) = [1 + \exp(n/n^*)]$ :

$$R_i = A_i \cdot \left( \frac{n \cdot p}{f \cdot n + (1 - f) \cdot p} \right) \quad (2)$$

Рассчитав из него время излучательные рекомбинации для слабого, среднего и высокого уровня инжекции неравновесных носителей заряда в квантовые ямы, приходим к выводу, что выражение (2) дает независимый от концентраций примесей результат:  $\tau_i = 1/A_i$ .

**Сравнение с экспериментом.** На рис. 1 черными точками показаны экспериментально найденные значения времени жизни носителей заряда в *GaAs* при температуре  $T = 300$  К в зависимости от концентрации донорной примеси в двойном логарифмическом масштабе.

Тонкой линией «1» показана аппроксимация точек зависимостью вида (1). Можно видеть, что данная аппроксимация игнорирует большое число точек при концентрациях ниже  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , но использует точки, полученные при предельных концентрациях. Более корректным объяснением экспериментальных результатов представляется описание ВИР тремя механизмами (кривая «2» на рис. 1): в области низких концентраций действует закон гиперболического уменьшения, при более высоких концентрациях он сменяется независимостью ВИР от концентрации легирующей примеси.

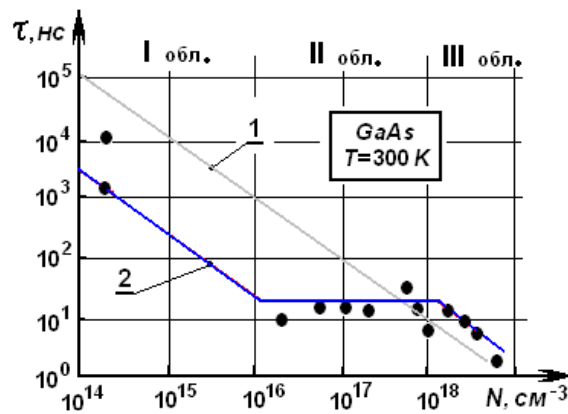


Рис. 1. Зависимости времени жизни неравновесных носителей заряда от концентрации легирующей примеси (по Ф. Шуберту)

Предельно высокое легирование создаёт структурные дефекты, которые уменьшают регистрируемое время жизни носителей из-за высокой скорости безизлучательной рекомбинации. Тогда на начальном участке до  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  действует модель гиперболического уменьшения ВИР по (1), который сменяется постоянством времени излучения до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . При более высоких концентрациях спад зависимости вызван безизлучательными переходами. В соответствии с этим, выражение для описания ВИР до доминирования безизлучательных переходов будет иметь вид:

$$\tau_l = \tau_l^{(i)} \cdot \left( \frac{2n_i}{n} \right) \cdot f(n) + \tau_l^{(i)} \cdot \left( \frac{2n_i}{n^*} \right) \cdot (1 - f(n)) = \tau_l^{(i)} \cdot \left( \frac{2n_i}{n} \right) \cdot \left[ f(n) + \left( \frac{n}{n^*} \right) \cdot (1 - f(n)) \right] \quad (3)$$

Здесь обозначено:  $n^*$  – предельная концентрация легирующей примеси, при которой доминирующим механизмом становится ОСОВ;  $f(n) = 1 / [1 + \exp((n - n^*) / \sigma)]$  – функция участия разных процессов рекомбинации в едином процессе; 2 – величина дисперсии при определении концентрации легирующей примеси.

**Заключение.** Таким образом, предложен альтернативный подход к описанию излучательной рекомбинации применительно к сильно легированным 3D полупроводникам, а также в 2D объектам типа гетероструктурам с квантовыми ямами. В рамках этого подхода вся область концентраций примеси, задающего разбаланс числа рекомбинируемых электронов и дырок, разделен на три области, в каждой из которых действует своя модель рекомбинации: модель доминирования основных носителей, модель доминирования неосновных носителей и модель безизлучательной рекомбинации на структурных дефектах. Получено аналитическое выражение для скорости межзонной излучательной рекомбинации, справедливое в области малых и средних концентраций легирующей примеси.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуберт Ф.Е. Светодиоды. / Под ред. А.Е. Юновича. – 2-е изд. – М.: Физматлит, 2008. – 496 с.
2. Давыдов В.Н., Харитонов С.В., Лугина Н.Э., Мельник К.П. Составление аналитического выражения физического процесса по экспериментальной кривой с изломами // ФТП. – 2017. – Т.51., № 9. – Р. 1223-1228.

УДК 620.184

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МЕДИ  
МАРКИ М1 МЕТОДОМ АДДИТИВНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПРОВОЛОЧНОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ**И.В. Захаревич<sup>1</sup>, К.С. Осипович<sup>2</sup>, С.Ю. Никонов<sup>2</sup>Научный руководитель: к.т.н. А.В. Чумаевский<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)**REGULARITIES OF LARGE PRODUCTS MANUFACTURED PRODUCTS FROM C11000 COPPER  
PRODUSED BY WIRE-FEED ELECTRON BEAM ADDITIVE MANUFACTURING**I.V. Zakharevich<sup>1</sup>, K.S. Osipovich<sup>2</sup>, S.Yu. Nikonov<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Dr. A.V. Chumaevskii<sup>2</sup><sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050<sup>2</sup>Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055

E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)

**Abstract.** *In this work the structure and properties of copper blocks on a steel substrate produced by wire-feed electron beam additive manufacturing were investigated. The results obtained suggest a complex and heterogeneous character of block formation manufactured with different parameters of scanning strategy, beam current and printing speed. The mechanical properties of the obtained products significantly depend, firstly, on the direction of applied stress relative to the structure of the samples and, secondly, on the location of the sample in the block.*

**Введение.** Электронно-лучевая аддитивная технология с использованием проволочного филамента в настоящее время претерпевает всё большее развитие по причине постоянно растущих потребностей промышленности в новых экономичных и ресурсосберегающих технологий получения изделий [1]. Данная технология является одной из наиболее производительных в мире и по данному показателю уверенно опережает большинство порошковых технологий 3D-печати. Основными материалами, используемыми для печати методом электронно-лучевого проволочного производства, являются медь, титан, сталь и полиметаллические материалы [2, 3]. При этом исследований, посвященных изучению закономерностей формирования структуры и механических свойств крупногабаритных образцов имеется достаточно немного и практически отсутствуют такие работы в области 3D-печати меди или медными сплавами. Дополнительные ограничения, накладываемые на процесс получения изделий из меди обусловлены прежде всего её высокой (наибольшей среди материалов, получаемых методом электронно-лучевой проволочной печатью) теплоемкостью и теплопроводностью. Это объясняет высокие значения теплового градиента при

печати и, как следствие, высокие остаточные напряжения, приводящие в ряде случаев к формированию дефектов структуры образцов.

**Экспериментальная часть.** Образцы изготовлены на экспериментальном оборудовании в ИФПМ СО РАН методом аддитивной электронно-лучевой технологии с подачей проволоочного филамента (рис. 1). В процессе подбора параметров печати были получены образцы с реализацией различной подачи проволоочного филамента: однородный «струйный» режим печати; неоднородный «струйный» режим и «капельный» режим печати. После получения образцов производили исследования структуры методом оптической металлографии и механических свойств в испытаниях на растяжение образцов, вырезанных из различных участков блоков.

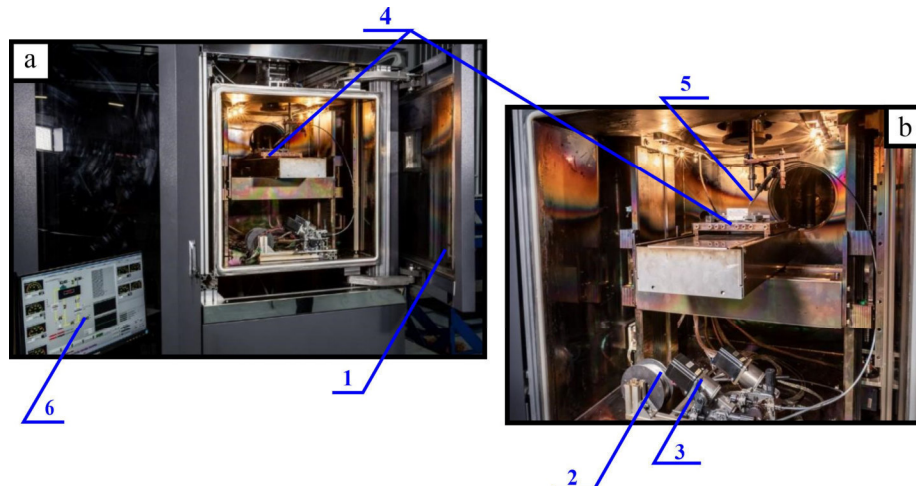


Рис. 1. Внешний вид установки (а) и внутренний вид камеры (б) для электронно-лучевой печати (1 – дверь камеры, 2 – катушки с филаментом, 3 – податчик проволоки, 4 – стол охлаждаемый, 5 – сопло, 6 – управляющая программа)

**Результаты.** При реализации в процессе печати «капельного» режима формирования образца происходит образование наиболее неблагоприятной структуры материала (рис. 2, а). За счет высоких скоростей кристаллизации и неполной растекаемости меди происходило образование большого количества пор и неоднородностей строения. В образцах с реализацией неоднородного «струйного» режима печати происходило образование более качественной структуры с наличием в основном только поверхностных дефектов.

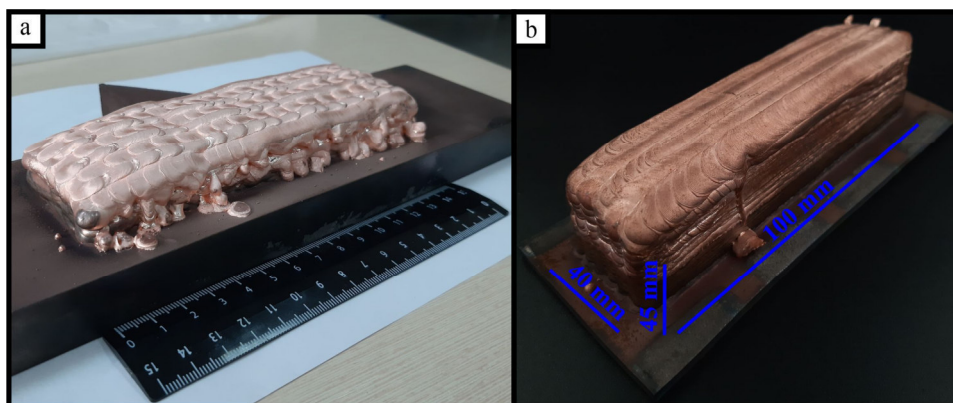


Рис. 2. Внешний вид образцов, полученных с реализацией в процессе печати капельного режима (а) и нестабильного струйного режима (б)



Если первый режим получения образцов характеризовался существенным несоответствием оптимальным значениям качественного изделия (формировались отдельные капли, вместо сплошного потока), то во втором случае параметры процесса получения образцов были близки к оптимальным. Образцы, полученные с реализацией однородного «струйного» режима подачи материала в ванну расплава, характеризуются более равномерным строением и морфологией (рис. 3). В данном случае тепловложение при печати было максимальным, тем самым формировался сплошной поток материала в процессе получения образца. Это способствует практически полное отсутствие пор в данном образце. Однако наблюдалось уменьшение ширины образца от подложки к верхней части изделия. Это связано с недостатком выбранной стратегии сканирования. При этом характеристики механических свойств, которые исследовали при растяжении образцов, соответствовали характеристикам свойств меди марки М1 в литом состоянии. Наблюдается уменьшение свойств от подложки к верхней части образца от 170 МПа до 130 МПа, соответственно.

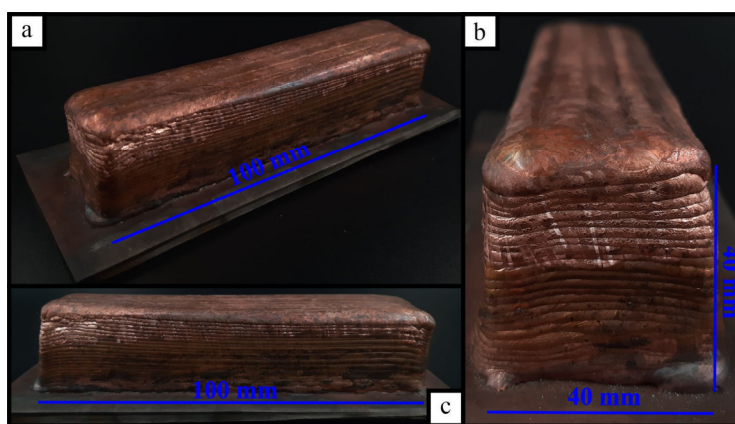


Рис. 3. Образец, полученный с реализацией «струйного» режима печати

**Заключение.** Проведенные исследования показывают, что процесс электронно-лучевой печати с проволочным филаментом требует для получения образцов с наименьшей дефектностью постоянства подачи материала в ванну расплава. При этом, даже в таком случае, некоторые искажения макроеметрии образцов наблюдаются, что может быть потенциально исправлено изменением стратегии сканирования при печати.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DebRoy T., Wei H.L., Zuback J.S. et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties // Progress in Materials Science. – 2017. – V.92. – P. 112-224.
2. Osipovich K.S., Chumaevskii A.V., Eliseev A.A. et al. Astafurova Peculiarities of Structure Formation in Copper/Steel Bimetal Fabricated by Electron-Beam Additive Technology // Russian Physics Journal. – 2019. – 62. – P. 1486-1494.
3. Fortuna, S.V., Gurianov, D.A., Kalashnikov, K.N. et al. Directional Solidification of a Nickel-Based Superalloy Product Structure Fabricated on Stainless Steel Substrate by Electron Beam Additive Manufacturing // Physical Metallurgy and Materials Science. – 2021. – V. 52 (2). – P. 857-870.

УДК 538.9

**СИНТЕЗ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ YAG-  
КЕРАМИКИ, АКТИВИРОВАННОЙ РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ РЗИ**

А.В. Ильчук, В.Д. Пайгин

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Д.Т. Валиев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [avi29@tpu.ru](mailto:avi29@tpu.ru)

**SYNTHESIS, LUMINESCENT AND THERMAL CHARACTERISTICS OF YAG CERAMICS DOPED  
WITH DIFFERENT TYPES OF RARE EARTH IONS**

A.V. Ilchuk, V.D. Paygin

Scientific Supervisor: Assoc.Prof., PhD D.T. Valiev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [avi29@tpu.ru](mailto:avi29@tpu.ru)

**Abstract.** *In the work studies the characteristics of inorganic phosphors doped with RE-ions and their influence on the change in the temperature quenching of the studied samples.*

**Введение.** В настоящее время, светодиоды обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными источниками света: высокая светоотдача, ударопрочность и длительный срок службы, широкий диапазон контролируемых цветовых и эксплуатационных температур, экологичность и низкое энергопотребление. Несмотря на все достоинства светодиодов, по-прежнему актуальными остаются проблемы высокой стоимости и отсутствие информации о надежности.

Светоизлучающий диод преобразует электрическую энергию на 20 – 40% в видимое излучение и на 80 – 60% в тепло. С ростом температуры, светоотдача в светодиодах уменьшается [1]. Помимо светоотдачи, с ростом температуры меняется спектральный состав излучения, а также ВАХ светодиода, определяющая основные параметры [2]. Ухудшение вышеперечисленных характеристик и потери излучения, имеют важное значение для светодиодов высокой мощности и лазерных диодов, которые в настоящее время становятся все более распространенными.

Алюмо-иттриевый гранат ( $Y_3Al_5O_{12}$  или ИАГ) и его производные, образуют класс высокоэффективных люминесцентных материалов, химические и физические свойства которых зависят от их структуры. ИАГ часто используется в качестве основного материала для люминофоров, активированных такими редкоземельными ионами как Eu, Tb, Ce, Sm и Tm. Ионы-активаторы имеют собственные характеристики, влияющие на оптические свойства люминофоров и определяющие спектральный диапазон возбуждения и излучения, термическую стабильность, эффективность люминесценции [3]. Например, ионы  $Ce^{3+}$  являются самыми распространенными активаторами для белых светодиодов [3, 4]. Для изменения излучательных свойств люминофоров могут целенаправленно вводятся активаторы имеющие различные ионные радиусы. Среди редкоземельных ионов  $Tb^{3+}$  проявляет высокоинтенсивное «зеленое» свечение ( $\lambda = 544$  нм),  $Dy^{3+}$  рассматривается в качестве материала для

использования в люминофорной термометрии и белых светодиодах [5],  $\text{Eu}^{3+}$  также исследуется в качестве материала для белых светодиодов [6].

В данной работе приводятся результаты исследований по влиянию различных типов ионов РЗИ (Dy, Tb, Eu) на люминесцентные и термические характеристики образцов YAG люминесцирующей керамики.

**Экспериментальная часть.** В качестве исходного порошка использовали однородную механическую смесь химически чистых реагентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99,99%),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99,99%),  $\text{CeO}_2$  (99,99%). В качестве порошков допантов были использованы оксиды  $\text{CeO}_2$  (99,99 %),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99,99 %),  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (99,99 %),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99,99 %) (ЧУИН, Китай). Образцы люминесцентной керамики переменного состава YAG:Ce были получены методом одноосного прессования с последующим спеканием. Формование порошковых компактов осуществляли методом холодного статического одноосного прессования в стальных пресс-формах при давлении 400 МПа на автоматическом прессе ИП-500 АВТО (ЗИПО, Россия). Спекание керамики проводили в высокотемпературной печи LHT 02/18 (Nabertherm, Германия) в воздушной атмосфере при температурах 1650 °С с контролируемой скоростью нагрева и охлаждения 200 °С/мин. Время выдержки при заданной температуре спекания составило 8 часов. Была получена YAG:Ce керамика с высотой около 1,9 мм и диаметром 8,5 мм. После была проведена механическая полировка торцевых поверхностей образцов керамики на шлифовально-полировальной системе EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия) с использованием алмазных суспензий Kemix (Kemika, Россия). Более подробно процедура, используемая для синтеза описана в [7].

**Результаты.** При помощи анализа дифрактограмм и SEM изображений YAG керамики переменного состава, была проведена характеристика микроструктуры и фазового состава образцов. Наибольший размер частиц демонстрирует образец YAG:Ce – 3.55 мкм, YAG:Ce, Tb – 1.5 мкм, YAG:Ce, Dy – 2.92 мкм, YAG:Ce, Eu – 1.73 мкм (см. рис. 1). Предположительно, размер и форма частиц влияют на процессы рассеивания и отражения возбуждающего излучения.

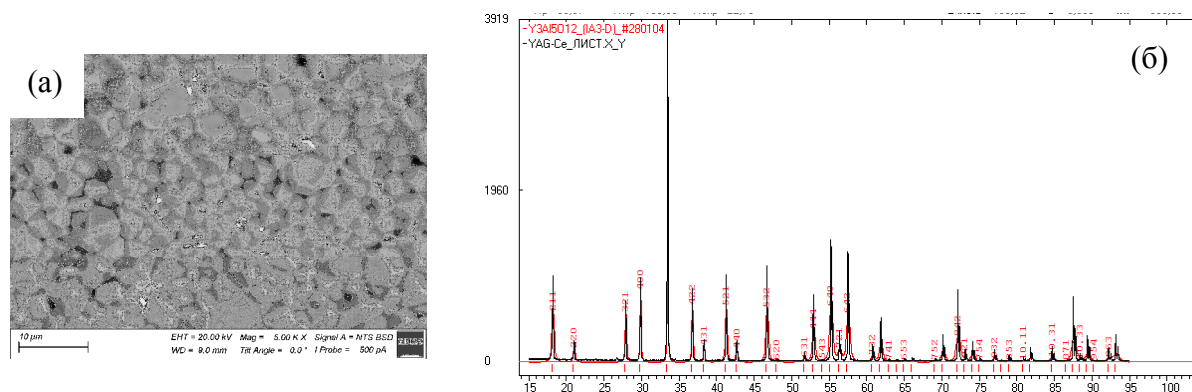


Рис. 1. а) SEM изображение образца YAG керамики, б) эталонная и экспериментальная дифрактограммы керамических образцов на основе YAG, активированного ионами  $\text{Ce}^{3+}$

Спектры фотолюминесценции образцов YAG:Ce YAG керамики допированной различными РЗИ существенно не отличаются (см. рис. 2). Однако при со-допировании РЗИ меняется интенсивность спектра в диапазоне 450 – 700 нм.

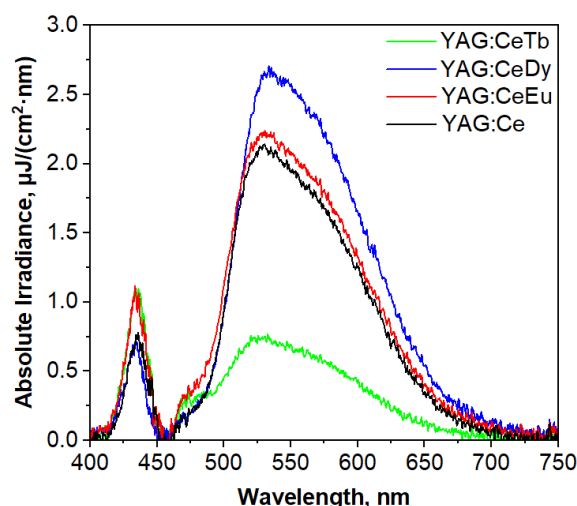


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов YAG керамики переменного состава

**Заключение.** Люминесцентная керамика переменного состава на основе алюмо-иттриевого граната была получена методом одноосного прессования с последующим спеканием. Проведена комплексная характеристика микроструктуры, фазового состава консолидированной керамики переменного состава. Построены диаграммы распределения частиц образцов, рассчитаны значения поперечного сечения обратного рассеяния, построены картины рассеяния с использованием теории Ми.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chang M.-H., Das D., Varde P.V., Pecht M. Light emitting diodes reliability review // Microelectronics Reliability. – 2012. – V. 52. – P. 762-782.
2. Peng L.H., Chuang C.W., Lou L.H., Piezoelectric effects in the optical properties of strained InGaN quantum wells // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 74., Iss. 6. – P. 795.
3. George N. C., Denault K. A., Seshadri R. Phosphors for SolidState White Lighting // Annu. Rev. Mater. Res. – 2013. V. 43. – P. 481–501.
4. Kubus M., Meyer H.-J., Kienle L., Klonkowski A.M. Tb<sup>3+</sup> luminescence enhancement of YAG: Tb<sup>3+</sup> nanocrystals embedded in silica xerogel // J. Non-Cryst. Solids. – 2009. – V. 355. – P. 1333–1337.
5. Rabasovic M.S., Sevic D., Krizan J. et all. Structural properties and luminescence kinetics of white nanophosphor YAG: Dy // Optical Materials. – 2015. – V. 50. – P. 250-255.
6. Yang L.; Lv Z.; Chen M.; Liu S. Combination of translucent Eu: YAG glass ceramic with LED chip // IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conference (ECTC 2012): San Diego, California, USA, 29 May - 1 June, 2012. – P. 2145–2149.
7. Valiev D., Han T., Vaganov V., Stepanov S., The effect of Ce<sup>3+</sup> concentration and heat treatment on the luminescence efficiency of YAG phosphor // J. Phys. Chem. Solid. – 2018. – V. 116. – P. 1 – 6.

УДК 620.186

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ ЛИТЕЙНОГО  
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК12**Д.В. Индоиту<sup>1</sup>, А.В. Судариков<sup>1</sup>, А.Р. Добровольский<sup>1</sup>Научный руководитель: к.т.н. А.В. Чумаевский<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)**REGULARITIES OF FRICTIONAL STIR PROCESSING TREATMENT OF CASTING ALLOY AISi12**D.V. Indoitu<sup>1</sup>, A.V. Sudarikov<sup>1</sup>, A.R. Dobrovolskii<sup>1</sup>Scientific Supervisor: Dr. A.V. Chumaevskii<sup>2</sup><sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050<sup>2</sup>Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)

**Abstract.** *The paper studies the structure and morphology of the treating zone surface of cast aluminum alloy A04130 after 1-4 passes with a friction stirring tool. The studies show that after all four passes, the surface of the tool exit zone has traces of material tearing out along the edge of the pin, but the overall appearance of the machining surface improves. The structure after four passes with the tool is dominated by smaller and more rounded particles, while after one pass there is a large number of elongated particles.*

**Введение.** Фрикционная перемешивающая обработка алюминиевых сплавов используется длительное время для упрочнения и модификации структуры с целью повышения механических и эксплуатационных характеристик готовых изделий [1-3]. Потенциально данный вид обработки имеет широкие перспективы для формирования износостойких поверхностных структур и получения легких деталей триботехнического назначения. Одними из наиболее предпочтительных для использования в качестве материалов трибологического назначения в таком случае являются литейные алюминиево-кремниевые сплавы, по которым в настоящее время есть ряд исследований в области фрикционной перемешивающей обработки [4, 5]. Дополнительная модификация порошковыми частицами на основе металлов, оксидов, карбидов, позволяет увеличить износостойкость сплавов, прочностные или иные эксплуатационные характеристики. Для наиболее оптимального соотношения структуры и свойств полученных изделий процесс фрикционной перемешивающей обработки проводится в несколько проходов (в основном 3-4 прохода). При этом, в алюминиево-кремниевом сплаве АК12 большое количество проходов инструментом вдоль линии обработки потенциально может привести к формированию дефектов в структуре и снижению свойств. Исходя из перечисленного, целью настоящей



работы является проведение предварительных исследований формирования структуры алюминиево-кремниевого сплава АК12, подвергнутого многопроходной фрикционной перемешивающей обработке.

**Экспериментальная часть.** Образцы получены методом фрикционной перемешивающей обработки инструментом с винтовым пином на экспериментальном оборудовании в Институте физики прочности и материаловедения. Обработку проводили при скорости вращения инструмента от 600 об/мин и скорости подачи 90 мм/мин. Сила прижима инструмента к материалу заготовки составляла 750 кг. Обработку осуществляли от одного - до четырех проходов инструментом по одной и той-же области. Исследования проводили методом оптической микроскопии (микроскоп Альтами МЕТ1С).

**Результаты.** Полученные после обработки поверхностные слои по внешнему виду имеют отличное строение в зависимости от количества проходов (рис. 1). В зоне отверстия выхода инструмента имеются следы отрыва материала на границе плеч и пина инструмента (А на рис. 1). Поверхность зоны обработки после 4-х проходов инструментом более гладкая, по сравнению с первым проходом.

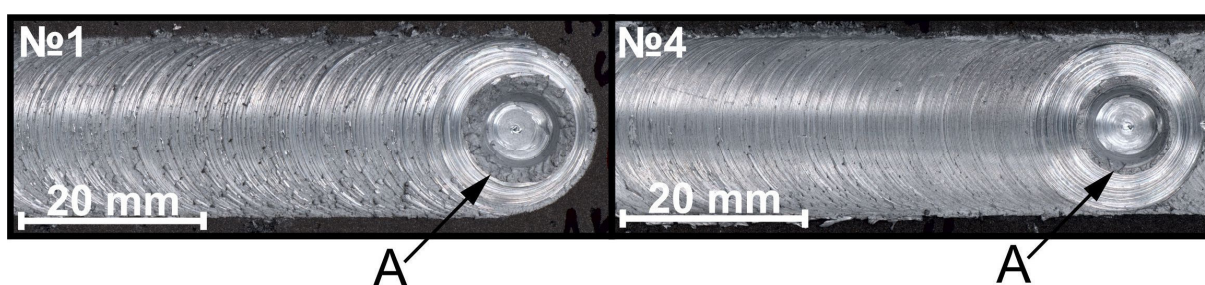


Рис. 1. Внешний вид поверхности в зоне обработки после 1-го и 4-х проходов инструментом

В структуре зоны обработки можно выделить зону перемешивания (SZ на рис. 2) и зону термомеханического влияния (TMAZ на рис. 2), различно организованную с отступающей (RS на рис. 2) и наступающей (AS на рис. 2) стороны.



Рис. 2. Структура зоны обработки после 1-го и 4-х проходов инструментом (SZ - зона перемешивания, TMAZ - зона термомеханического влияния, AS - наступающая сторона, RS - отступающая сторона)



В отличие от основного металла, представленного крупнодендритным строением литого алюминий-кремниевый сплав АК12, в данных областях происходит измельчение крупных пластинок кремния с образованием в центральной части зоны перемешивания структуры с практически равноосными частицами кремния после 4-х проходов инструментом вдоль линии обработки (рис. 3). При этом, в структуре образцов после 1-го прохода присутствует больше крупных частиц кремния, в том числе вытянутой формы. После 4-х проходов объемная доля таких частиц минимальна, а средний размер частиц зоны перемешивания не превышает 4-5 мкм.

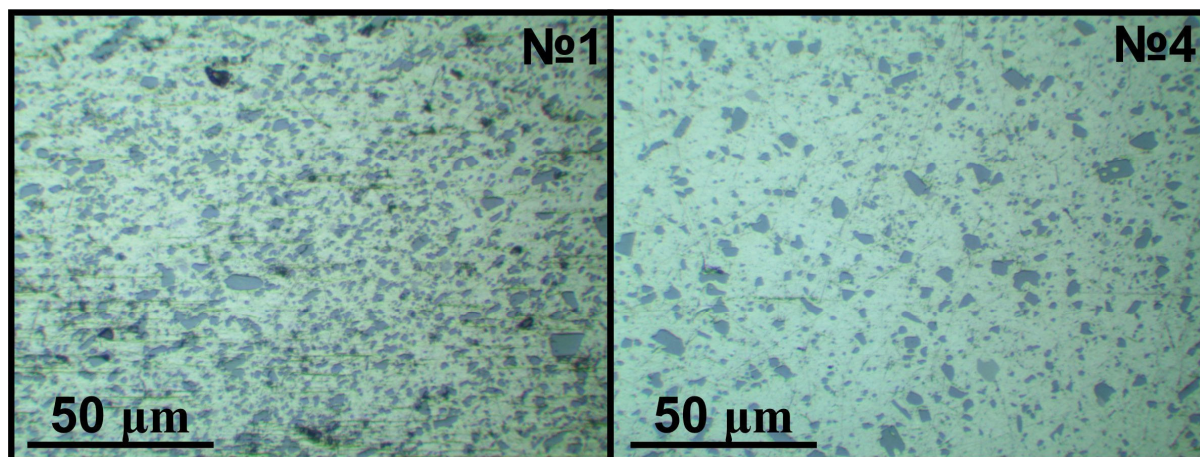


Рис. 3. Структура зоны перемешивания после 1-го и 4-х проходов инструментом

**Заключение.** В результате проведенных исследований можно установить, что фрикционная перемешивающая обработка алюминий-кремниевый сплав АК12 позволяет получать материал с измельченным строением частиц кремния в алюминиевой матрице. Увеличение количества проходов инструментом от 1-го до 4-х приводит к формированию более мелкодисперсной структуры с более равноосными частицами в зоне перемешивания. При этом, дефектов в структуре материала не выявляется.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishra R.S., Ma Z.Y., Charit I. Friction stir processing: A novel technique for fabrication of surface composite // Materials Science and Engineering A. – 2003. – V. 341 (1-2). – P. 307-310.
2. Ma, Z.Y. Friction stir processing technology: A review // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2008. – V. 39 A (3). – P. 642-658.
3. Padhy, G.K., Wu, C.S., Gao, S. Friction stir based welding and processing technologies - processes, parameters, microstructures and applications: A review // Journal of Materials Science and Technology. – 2018. – V. 34 (1). – P. 1-38.
4. Yuvaraj, N., Aravindan, S., Vipin Fabrication of Al5083/B4C surface composite by friction stir processing and its tribological characterization // Journal of Materials Research and Technology. – 2015. – V. 4 (4). – P. 398-410.
5. Zykova, A.P., Tarasov, S.Y., Chumaevskiy, A.V., Kolubaev, E.A. A review of friction stir processing of structural metallic materials: Process, properties, and methods // Metals. – 2020. – V. 10 (6). – P. 1-35.

УДК 539.3

**ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ РАЗЛОМА НА РАСПРОСТРАНЕНИЯ МЕДЛЕННЫХ  
ДЕФОРМАЦИОННЫХ ФРОНТОВ**

А.А. Казакбаева

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.Ю. Смолин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [aigerim\\_bk@bk.ru](mailto:aigerim_bk@bk.ru)

**INFLUENCE OF THE FAULT ORIENTATION ON THE PROPAGATION OF SLOW  
DEFORMATION FRONTS**

A.A. Kazakbaeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.Yu. Smolin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [aigerim\\_bk@bk.ru](mailto:aigerim_bk@bk.ru)

**Abstract.** *In the present study, we performed numerical simulations of slow deformation fronts in a nonlinear dissipative medium with faults. To describe the slow fronts in the elastoplastic medium, the constitutive equations of Drucker-Prager combined with a numerical model based on the idea of cellular automata were used. The calculations found that the shape of the wave front changes depending on the angle between the fault and the axis of the load application.*

**Введение.** Множество исследований, проведенных в 60-90-е годы прошлого века, позволили дать макроскопическое описание разломных зон, образовавшихся в условиях разного напряженного состояния, разработать физические представления о закономерностях их формирования, установить эмпирические соотношения между геометрическими параметрами нарушений. Большинство сведений о структуре разломов были получены из геологических исследований фрагментов разломов, поднятых на поверхность, сейсмологических данных, анализа распределения сейсмичности, результатов обследований в горных выработках, данных сейсмопрофилирования и глубинного сейсмозондирования. К сожалению, предлагаемые модели разломных зон далеки от совершенства, а количественные соотношения между их параметрами активно обсуждаются. Сложность изучения разломных зон определяется, в том числе, их специфическими чертами. Разломы являются сложными объектами, состоящими из связанных сегментов, одной или нескольких поверхностей сдвига, часто с огромной амплитудой перемещения бортов, оперяющих разрывов, зоны влияния и т.д. [1]. Предложенное Ч. Рихтером и К. Могом объяснение миграции очагов землетрясений в зонах крупных сейсмоактивных разломов триггерным влиянием однонаправленного пространственного перемещения медленных неупругих деформаций положило начало проблеме медленных деформационных волн в литосфере.

Представления о литосферных плитах, разделенных мощными разломами и подстилаемых вязкой астеносферой, привели к построению трех типов теоретических моделей деформационных волн: 1) моделей слоистых (литосфера – астеносфера); 2) моделей слоистых с добавлением эффекта изгиба

жесткой литосферной плиты; 3) моделей разломов с вязкой прослойкой между бортами (вязко-упругие). Эти модели были предназначены для описания медленных волн напряжений, соответствующих миграции сильных землетрясений вдоль трансформных разломов и желобов [3].

Более адекватным представляется автоволновая или автосолиitonная интерпретация этих явлений как процессов самоорганизации в активных диссипативных средах [4]. Согласно автосолиitonной концепции сейсмического процесса, развиваемой П.В. Макаровым, разломы по своей физической природе можно рассматривать как стационарные автосолиитоны, а межразломные и внутриразломные деформационные возмущения являются бегущими автосолиитонами. Однако кроме общего утверждения о возможности такого моделирования существует потребность в количественном исследовании влияния разных параметров и условий на особенности распространения медленных деформационных возмущений.

Целью данной работы было изучение влияния ориентации разлома на распространения медленных деформационных волн в прилегающей к разлому упругопластической среде методами численного моделирования.

**Экспериментальная часть.** В работе П.В. Макарова [4] предложен вариант общей физико-математической теории динамических процессов, способной описать совместную генерацию и распространение в упругопластической среде как обычных волн напряжений, так и медленных деформационных автоволновых и автосолиitonных возмущений. Предлагаемая модель основана на общих фундаментальных соображениях относительно нагружаемой прочной среды. Геосреда, находящаяся под воздействием силы тяжести и тектонических сил, является многомасштабной, иерархически организованной нелинейной динамической системой. В такой среде открывается возможность генерации деформационных волн различной физической природы, включая медленные волны пластической деформации, а также волны повреждений и/или разрушений в квазихрупких и хрупких материалах и геосредах, обусловленные возмущениями напряженно-деформированного состояния. Формирование фронтов медленных деформационных возмущений есть процесс самоорганизации в нагружаемой среде. Для описания таких фронтов в нелинейных упругопластических средах использована модель с критерием текучести Друкера-Прагера, скомбинированная с методом клеточных автоматов. Полная система уравнений механики сплошной среды решалась методом конечных разностей [5]. Полная математическая модель представлена в работе [6].

В данной работе исследовалось поведение участка среды с разломом в условиях одноосного сжатия вдоль вертикальной оси. В качестве областей, в которых может зародиться пластическая деформация, согласно алгоритму клеточных автоматов, были заданы зоны разломов – узкие вытянутые области, наклоненные к оси приложения нагрузки.

**Результаты.** Были построены модельные карты сред с разломами (рис. 1). В результате проведенных расчетов получено, что в зависимости от угла между разломом и осью приложения нагрузки меняется форма фронта волны. Так, если это угол острый, то фронт волны неупругой деформации равномерно распространяется от краев разлома в ту сторону от разлома, которая образует меньший угол с осью нагружения (рис. 1в). Если же угол тупой, то фронты распространяются от краев разлома, имея симметричную ромбовидную форму (рис. 1г). Фронт автосолиитона в вертикальном направлении (параллельно оси нагружения) распространяется быстрее, чем в горизонтальном направлении. Более быстрая вертикальная вершина фронта является зародышем новых фронтов.

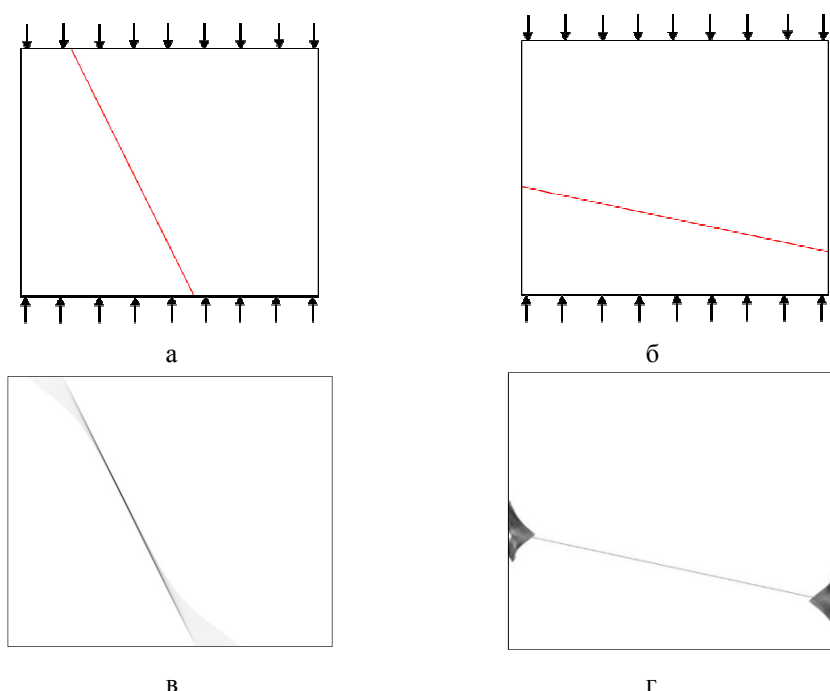


Рис. 1. Модельные карты сред с условиями нагружения и разломами, имеющими разные углы с осью нагружения (а – острый, б – тупой), распространение деформационных фронтов в среде (в, г)

**Заключение.** Таким образом, в результате проведенного численного моделирования, выявлено, что форма деформационных фронтов зависит от угла между разломом и осью приложения нагрузки. Фронт волны распространяется либо равномерно от краев разлома, либо имея ромбовидную форму в зависимости от заданного положения угла.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 19-17-00122.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочарян Г.Г. Геомеханика разломов. – М.: Издательство, 2016. – 424 с.
2. Быков В.Г. Деформационные волны Земли: концепция, наблюдения и модели // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46, №. 11. – С. 1176–1190.
3. Быков В.Г. Предсказание и наблюдение деформационных волн Земли // Геодинамика и тектонофизика. – 2018. – Т. 9, №. 3. – С. 721–754.
4. Макаров П.В., Перышкин А.Ю. Моделирование «медленных движений» – автоволн неупругой деформации в пластичных и хрупких материалах и средах // Физическая мезомеханика. – 2016. – Т. 19, №. 2. – С. 32–46.
5. Wilkins M.L. Computer Simulation of Dynamic Phenomena. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. – 246 p.
6. Kazakbaeva A.A., Smolin I. Y. Slow deformation waves in an elastoplastic medium with faults // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1709, №. 1. – P. 012015-1–012015-7.

УДК 538.941

**ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИИ И КОГЕЗИИ 3D-ПОРИСТЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ,  
ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ С УЛЬТРАЗВУКОМ**Е.А. Казанцева<sup>1,2</sup>, Е.Г. Комарова<sup>2</sup>Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: [kati10\\_95@mail.ru](mailto:kati10_95@mail.ru)**STUDY OF ADHESION AND COHESION OF 3D-POROUS CALCIUM PHOSPHATE COATINGS  
DEPOSITED BY ULTRASOUND-ASSISTED MICRO-ARC OXIDATION METHOD**E.A. Kazantseva<sup>1,2</sup>, E.G. Komarova<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Sharkeev<sup>2</sup><sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36 Lenina pr., 634050<sup>2</sup>Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055

E-mail: [kati10\\_95@mail.ru](mailto:kati10_95@mail.ru)

**Abstract.** *The study of the adhesion-cohesion of the 3D-porous calcium phosphate (CaP) coatings on titanium deposited by ultrasound (US)-assisted micro-arc oxidation (MAO) method was performed. The US employing during the MAO led to the structural and morphological transformations in the coatings. As a result, the coating separation from substrate changed from the cohesive to the adhesive-cohesive type. However, these changes did not significantly affect the value of the coating adhesion strength, which was varied from 19 to 23 MPa.*

**Введение.** Микродуговое оксидирование (МДО) является перспективным методом модификации поверхности металлических (Ti, Nb, Mg и др.) имплантатов путем нанесения кальций-фосфатных (КФ) покрытий для придания им биологически активных свойств [1]. Внешнее воздействие ультразвукового (УЗ) поля в процессе МДО приводит к повышению температуры и образованию турбулентной конвекции в электролите из-за формирования и последующего схлопывания кавитационных пузырьков, а также ускоряет массоперенос и способствует увеличению скорости химических реакций, под действием которых происходит осаждение покрытия [2]. В результате чего, увеличиваются толщина, шероховатость поверхности и пористость КФ покрытий, и вместе с тем ухудшаются их прочностные свойства (адгезия и когезия) [3, 4]. Целью данной работы было изучить влияние наложения УЗ поля в процессе МДО на адгезию и когезию 3D-пористых КФ покрытий на титане.

**Экспериментальная часть.** КФ покрытия были сформированы на поверхности образцов из чистого титана (BT1-0) методом МДО в базовом электролите и в стандартном режиме, описанных ранее [3]. В зависимости от параметров приложенного УЗ поля в процессе МДО было получено три типа покрытий: МДО (контрольный режим, МДО без внешнего УЗ); МДО/ИУЗ (МДО с импульсным УЗ,



мощность УЗ – 35 Вт, частота УЗ – 35 кГц); МДО/НУЗ (МДО с непрерывным УЗ, мощность УЗ – 100 Вт, частота УЗ – 35 кГц) [3]. Адгезионную прочность покрытий к подложке измеряли методом равномерного отрыва (клеевой метод) на универсальной испытательной машине Walter+Bai AG LFM. Морфологию поверхности КФ покрытий до и после испытаний на отрыв исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50 (Zeiss), оснащенным приставкой для элементного микроанализа INCA (Oxford Instruments). В работе использовалось оборудование ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

**Результаты.** Методом РЭМ установлено, что КФ покрытия, синтезированные во всех трех режимах, характеризуются сложной иерархической структурой, представленной объемно-пористым КФ слоем, граничащим с модифицированной поверхностью титана в виде оксидного подслоя ( $\text{TiO}_2$  анатаза). После электрического пробоя на поверхности анода (образца) образуется газовая полость большого давления и высокой температуры, состоящая из ионов кислорода. Затем формируется канал микродугового разряда, в котором протекают плазмохимические реакции: сперва ионы кислорода взаимодействуют с ионами титана, образуя тонкий оксидный подслой, затем ионы кальция, фосфат-ионы и слабо растворимые соединения осаждаются в виде КФ покрытия. В процессе МДО, в том числе в условиях приложенного УЗ, формируются КФ покрытия толщиной 40-60 мкм со сложной иерархической структурой с точки зрения типа и размера элементов структуры. В нижнем граничащем с подложкой слое наблюдались локальные макропоры размером 15–30 мкм и поры размером 0,5–15 мкм, в следующем среднем слое содержались поры меньших размеров 0,5–7 мкм, а поверхностный слой характеризовался отличной от других слоев морфологией, представленной структурными элементами сфероидальной формы (сферолиты) с внутренними порами размером 0,5–10 мкм и с порами в пространствах между сферолитами (рис. 1 а-в). Установлено, что приложенное УЗ поле при МДО приводит к увеличению размеров пор и формированию локальных макропор в нижнем граничащем с подложкой слое и к частичному разрушению сферолитов на поверхности. В результате чего, увеличиваются внутренняя пористость, толщина и шероховатость поверхности, а также уменьшается поверхностная пористость покрытий.

Изучение методом РЭМ морфологии поверхности после механических испытаний контрольных МДО покрытий показали, что в результате растяжения и последующего отрыва нарушалась целостность самого КФ слоя (когезионный отрыв). На соответствующем РЭМ изображении (рис. 1 г) наблюдается типичная морфология МДО покрытия с содержанием пор и фрагментов сферолитов. Предполагается, что в данном случае разрушение покрытия происходит по механизму распространения трещин в пористом материале: трещины возникают у краев пор, являющихся концентраторами напряжений, далее поры расширяются, происходит объединение соседних пор и разрыв по слабым контактными перемышкам [4]. Однако в покрытиях, осажденных в условиях внешнего УЗ, наблюдался другой характер отрыва. На рис. 1 д-е присутствуют как области когезионно разрушенного пористого КФ покрытия, так и области (выделены красной пунктирной линией), лежащие ниже уровня покрытия, которые характеризуются сглаженной морфологией с многочисленными нанопорами размером до 1 мкм. Количественный элементный микроанализ показал преимущественное содержание титана и кислорода в данных микрообластях, что может соответствовать оксиду титана  $\text{TiO}_2$  (модифицированная поверхность титана). Таким образом, разрушение покрытий, сформированных при наложении УЗ поля, происходило как

внутри покрытия, так и по границе раздела покрытие-подложка, т.е. по адгезионно-когезионному типу. Изменение типа отрыва покрытий от когезионного до адгезионно-когезионного под действием УЗ поля при МДО может быть связано со структурно-морфологическими трансформациями в покрытиях: увеличение внутренней пористости и толщины покрытий, а также формирование локальных макропор вблизи подложки сопровождаются ростом остаточных растягивающих напряжений на границе раздела, ослабляющих адгезионную прочность. При этом, наложение УЗ поля при МДО привело к незначительному уменьшению величины адгезионной прочности покрытий: МДО покрытия –  $23,4 \pm 3,3$  МПа; МДО/ИУЗ покрытия –  $19,3 \pm 3,0$  МПа; МДО/НУЗ покрытия –  $20,1 \pm 1,6$  МПа.

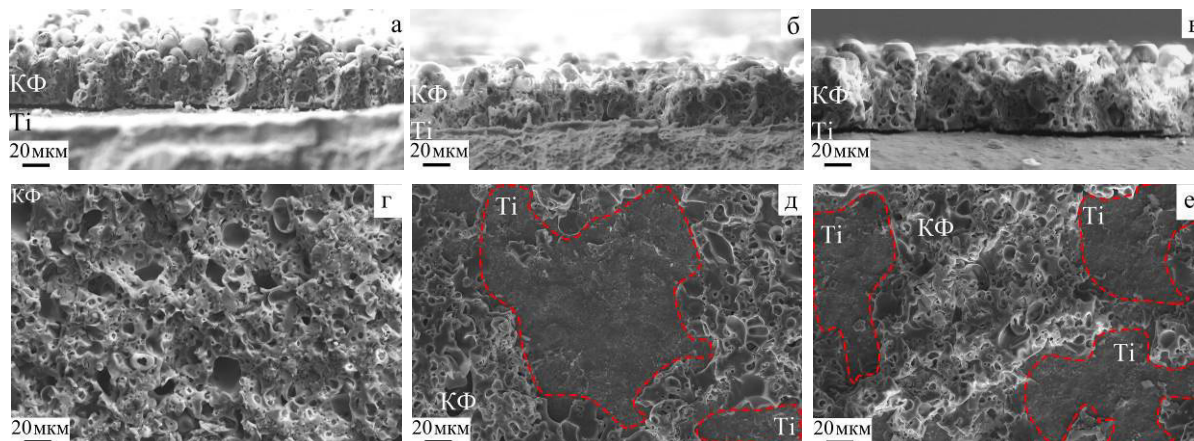


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечных изломов покрытий до отрыва (а-в) и поверхности покрытий после отрыва (г-е): (а, г) – МДО покрытия; (б, д) – МДО/ИУЗ покрытия; (в, е) – МДО/НУЗ покрытия

**Закключение.** Установлено, что приложение УЗ поля в процессе МДО приводит к структурно-морфологическим трансформациям в покрытиях, обуславливающим изменение механизма отрыва от когезионного до адгезионно-когезионного типа. Однако эти изменения в значительной степени не повлияли на величину адгезионной прочности покрытий, которая составила 23 МПа для стандартных МДО покрытий и 19-20 МПа для МДО/УЗ покрытий.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект № FWRW-2021-0007.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kyrylenko S., Warchol F., Oleschko O.et. al. Effects of the sources of calcium and phosphorus on the structural and functional properties of ceramic coatings on titanium dental implants produced by plasma electrolytic oxidation // Mater. Sci. Eng. C. – 2021. – V. 119. – P. 11607.
2. Costa J.M., de Almeida A.P. Ultrasound-assisted electrodeposition and synthesis of alloys and composite materials: A review // Ultrason. Sonochem. – 2020. – V. 68. – P. 105192.
3. Kazantseva E.A., Komarova E.G., Sharkeev Yu.P. Effect of ultrasound during micro-arc oxidation on the porous structure and adhesion strength of the calcium phosphate coatings // AIP Conf. Proc. – 2019. – V. 2167. – P. 020155(4).
4. Комарова Е.Г., Седельникова М.Б., Казанцева Е.А. и др. Взаимосвязь между иерархией поровой структуры и физико-механическими свойствами кальций-фосфатных носителей лекарственных средств // Изв. ВУЗов. Физика. – 2020. – Т.63., № 7. – С.131–138.

УДК:530.145

**КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛОСЫ  $\nu_1+\nu_3$  МОЛЕКУЛЫ  
ДИОКСИДА ХЛОРА В ДУБЛЕТНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ**

А.Н. Какаулин

Научный руководитель: профессор, к.ф.-м.н. О.В. Громова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ank41@tpu.ru

**RO-VIBRATIONAL ANALYSIS OF THE  $\nu_1+\nu_3$  BAND OF THE CHLORINE DIOXIDE  
MOLECULE IN DOUBLET ELECTRONIC STATE**

A.N. Kakaulin

Scientific Supervisor: Prof., PhD. O.V. Gromova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

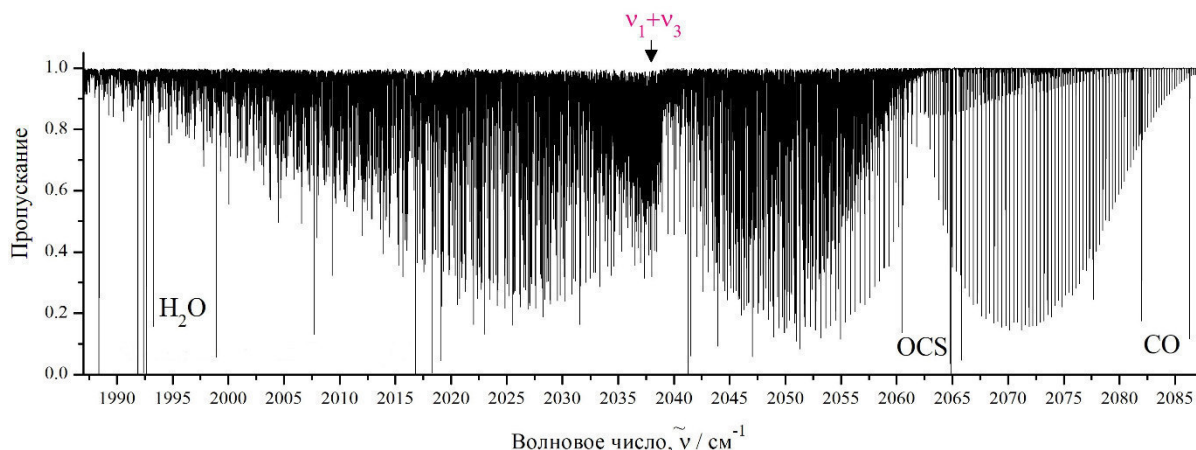
E-mail: ank41@tpu.ru

**Abstract.** We report the spectrum of the  $\nu_1+\nu_3$  band of chlorine dioxide centered in the infrared atmospheric window at  $2038.934\text{ cm}^{-1}$  measured with essentially Doppler limited resolution at the instrumental line width of  $0.003\text{ cm}^{-1}$  using the Bruker IFS 125 HR Fourier transform infrared spectrometer. The number of 2000 assigned transitions for the  $\nu_1+\nu_3$  band with  $N^{max} = 59$  and  $K_a^{max} = 15$  provide a set of 22 accurate effective Hamiltonian parameters for the  $\nu_1+\nu_3$  band.

**Введение.** Хлор имеет большое разнообразие оксидов, которые представляют интерес с точки зрения исследования фундаментальных аспектов химической связи и электронной структуры, а также с точки зрения изучения процессов, протекающих в атмосфере [1-6]. Диоксид хлора участвует в разрушении стратосферного озонового слоя через каталитический цикл [7]. Диоксид хлора является дезинфицирующим средством, позволяющим уничтожать вирусы, бактерии, плесень, а также это окислитель, который используют для отбеливания в целлюлозно-бумажной промышленности [8, 9]. Весьма актуальным является дискуссионное обсуждение роли  $\text{ClO}_2$  как мощного дезинфицирующего средства в борьбе с пандемией COVID – 19.

В связи с вышесказанным, целью работы является анализ колебательно-вращательного спектра высокого разрешения молекулы  $\text{ClO}_2$  в диапазоне  $1980\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ , в котором локализована комбинационная полоса поглощения  $\nu_1+\nu_3$ .

**Экспериментальная часть.** Спектр молекулы  $\text{ClO}_2$  был зарегистрирован в газовой фазе в диапазоне волновых чисел от  $1980$  до  $2100\text{ cm}^{-1}$  с помощью инфракрасного спектрометра Bruker IFS 125 с преобразованием Фурье с разрешением  $0,003\text{ cm}^{-1}$ . Калибровка положений спектральных линий проводилась по линиям  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{CO}$ . Спектр был записан при следующих экспериментальных условиях: количество сканирований – 2000; давление образца – 250 Па; Оптическая длина пути – 6,4 м; В качестве иллюстрации на рис 1 представлены спектр, где локализована полосы  $\nu_1+\nu_3$ .

Рис. 1. Спектр молекулы  $\text{ClO}_2$ 

**Теоретические основы.** Теоретический анализ основан на фундаментальных работах Ван Флека [10], Рейнеса [11], Брауна и Сирса [12]. Спин-вращательно-колебательный гамильтониан Ван-Флека подвергается унитарному преобразованию на основе модификации операторной теории возмущений и дает эффективный спин-вращательный гамильтониан  $H_{\text{эфф}}^v$  для отдельного колебательного состояния  $|v\rangle$

в следующем общем виде:  $\frac{+1}{2} \sum_{p,q,r} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} v_{\alpha\beta\gamma\delta}^v (N_{\alpha}^p N_{\beta}^q N_{\gamma}^r S_{\delta} + S_{\delta} N_{\gamma}^r N_{\beta}^q N_{\alpha}^p)$ ,

$$\begin{aligned}
 H_{\text{эфф}}^v &= H_{\text{вращ}}^v + H_{\text{спин-вращ}}^v + H_{\text{спин}}^v \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,n} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \mu_{\alpha\beta\gamma\delta}^v (N_{\alpha}^p N_{\beta}^q N_{\gamma}^r N_{\delta}^n + N_{\delta}^n N_{\gamma}^r N_{\beta}^q N_{\alpha}^p) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} v_{\alpha\beta\gamma\delta}^v (N_{\alpha}^p N_{\beta}^q N_{\gamma}^r S_{\delta} + S_{\delta} N_{\gamma}^r N_{\beta}^q N_{\alpha}^p) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,n} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \kappa_{\alpha\beta\gamma\delta}^v (S_{\alpha}^p S_{\beta}^q S_{\gamma}^r S_{\delta}^n + S_{\delta}^n S_{\gamma}^r S_{\beta}^q S_{\alpha}^p)
 \end{aligned} \quad (1)$$

Чтобы получить уравнение (1), были учтены коммутационные соотношения [10] для фиксированных молекул компонентов операторов  $N \dots$  и  $S \dots$ :

$$[N_{\alpha}, N_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} N_{\gamma}$$

$$[N_{\alpha}, S_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_{\gamma} \quad (2)$$

$$[S_{\alpha}, S_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_{\gamma} \quad (3)$$

$$[S_{\alpha}, N_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} N_{\gamma} \quad (4)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{p,q,r} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} v_{\alpha\beta\gamma\delta}^v (N_{\alpha}^p N_{\beta}^q N_{\gamma}^r S_{\delta} + S_{\delta} N_{\gamma}^r N_{\beta}^q N_{\alpha}^p)$$

В уравнениях (2) - (4),  $i = \sqrt{-1}$ ; значения  $N$  и  $S \dots$  обозначают компоненты операторов вращательного и полного спина электрона в молекула – фиксированной системе координат; индексы  $\alpha, \beta, \gamma$  соответствуют  $x, y$  или  $z$ ; индекс  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  обозначает полностью антисимметричный тензор; а  $[A, B]$  обозначает антикоммутатор  $(AB + BA)$ .

**Результаты.** Было определено около 2000 переходов с максимальными значениями квантовых чисел  $N^{\text{макс}} = 59$  и  $K_a^{\text{макс}} = 15$  в полосе  $\nu_1 + \nu_3$ , также были получены новые параметры изучаемого колебательного состояния. Интерпретация переходов была сделана на основе метода комбинационных разностей основного состояния. Новый набор параметров основного состояния дает возможность воспроизвести все начальные экспериментальные комбинационные разности с точностью, близкой к экспериментальной точности.

**Заключение.** В результате анализа спектров молекулы  $\text{ClO}_2$  в области  $1980\text{--}2100\text{ см}^{-1}$  было проинтерпретировано порядка 2000 переходов, принадлежащих полосе  $\nu_1 + \nu_3$ . При решении обратной спектроскопической задачи получено 22 спектроскопических параметра.

Работа поддержана стипендией Президента Российской Федерации № 291-м.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tung K.K. Ko M.K.W, Rodriguez J.M., Sze N.D. Are Antarctic ozone variations a manifestation of dynamics or chemistry // Nature –1986. – V. 322. – P. 811–814.
2. Solomon S., Mount G.H., Sanders R.W., Schmeltekopf A.L. Visible spectroscopy an McMurdo Station, Antarctica: 2. Observations of  $\text{OCIO}$  // J. Geophys. Res. –1987. –V. 92, –P. 8329–8338.
3. Solomon S. The mystery of the Antarctic ozone «hole» // Reviews of Geophysics –1988. – V. 26., No 1, – P. 131-148.
4. Solomon S. Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion // Nature. –1990. – V. 347., No. 6291. – P. 347-354.
5. Lin, Jim J.; Chen, Andrew F.; Lee, Yuan T. UV Photolysis of  $\text{ClOOCl}$  and the Ozone Hole // Chemistry - An Asian Journal –2011. – V. 6. – P. 1664-1678.
6. Burkholder J.B., James B., Cox, R.A., Ravishankara, A. R. Atmospheric Degradation of Ozone Depleting Substances, Their Substitutes, and Related Species // Chemical Reviews. – 2015. – V. 115, – P. 3704–3759.
7. Molina L.T. and Molina M. J. Production of chlorine oxide ( $\text{Cl}_2\text{O}_2$ ) from the self-reaction of the chlorine oxide ( $\text{ClO}$ ) radical. // J. Chem. Phys. –1987. –V. 91, – P.433–436.
8. Popp D., Hafner T., Johnstone N. Environmental policy vs. public pressure: Innovation and diffusion of alternative bleaching technologies in the pulp industry // Research Policy. –2011. –V. 40., No. 9. pp. 1253–1268.
9. White G.C. White's handbook of chlorination and alternative disinfectants // Wiley. – 2010. – p. 1062.
10. Van Vleck J. H. The coupling of angular momentum vectors in molecules // Reviews of Modern Physics. – 1951. –V. 23., No. 3. – p. 213.
11. Raynes W. T. Spin splittings and rotational structure of nonlinear molecules in doublet and triplet electronic states // The Journal of Chemical Physics. –1964. –V. 41., No. 10. – P. 3020-3032.
12. Brown J. M., Sears T. J. A reduced form of the spin-rotation Hamiltonian for asymmetric-top molecules, with applications to  $\text{HO}_2$  and  $\text{NH}_2$  // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1979. – V. 75., No. 1. – P. 111-133.



УДК 533.924

**ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМОЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО  
ζ-ПОТЕНЦИАЛА  $Al_2O_3$** С.О. Каспарян, С.О. Казанцев

Научный руководитель: профессор, доктор физ.мат. наук С.Н. Кульков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [ks-fff-isopams@mail.ru](mailto:ks-fff-isopams@mail.ru)**INFLUENCE OF COLD PLASMA TREATMENT ON THE CHANGE OF THE SZP OF  $Al_2O_3$** S.O. Kasparyan, S.O. Kazantsev

Scientific adviser: professor, Ph.D. S.N. Kulkov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050

Email: [ks-fff-isopams@mail.ru](mailto:ks-fff-isopams@mail.ru)

**Abstract:** The paper shows the effect of high-frequency cold plasma treatment on the properties of sintered samples of  $Al_2O_3$  with 15% porosity. Sintered samples were treated with cold plasma for 15 minutes. Plasma treatment has been shown to alter the surface electrical properties of the samples. The obtained values of the zeta potential of untreated - 18.4 mV and treated samples of 46.8 mV, mean changes in their charge state and an increase in the zeta potential of the coating.

**Введение.** Современные задачи исследователей в области медицины, строятся на создании уникальных материалов, сочетание которых имеет различный физико-химический характер их свойств. Керамические материалы обуславливают их широкое распространение во многих областях промышленности, включая медицину. Исследования показывают, что на свойства всего материала сильно влияет обработка его поверхности. Одним из методов воздействия на поверхность материалов является обработка холодной плазмой. Результаты авторов исследований показали, что холодная плазменная обработка способна влиять на химическую стойкость и биологическую активность, что может сказаться на эксплуатационных свойствах [1]. Помимо изменений химических свойств, обработка поверхности влияет на управление электрическим состоянием покрытия, путем введения заряженных наночастиц. Электрический потенциал (ζ-потенциал) представляет информацию о поверхностном заряде и дает представление о взаимодействии биоматериалов с окружающей средой. ζ-потенциал является индикатором заряда твердой поверхности, он визуализирует взаимодействие биологических соединений с поверхностями биоматериалов.

Возможность изменения биологической активности поверхности после плазменной обработки представляет интерес.

**Материалы и методы исследования.** Образцы  $Al_2O_3$  15% пористостью обрабатывались холодной плазмой в течении 15 мин. Измерение поверхностного ζ-потенциала производилось на установке Malvern Zetasizer NANO, путем разреза на прямоугольные куски спеченных керамических образцов, размером не более 7мм x 4мм и толщиной не более 1,5 мм. Образец прикреплялся к держателю, который затем

удерживается на месте между двумя электродами. Затем образец погружают в соответствующий водный раствор, содержащий частицы-индикатора. В основе метода лежит базовое физическое явление, известное как электрофорез. Образец помещается в кювету, снабженную 2-мя электродами. Подается электрическое поле, что приводит к перемещению частиц или молекул (обладающих результирующим зарядом) к противоположно заряженному электроду со скоростью подвижностью, которая связана с  $\zeta$ -потенциалом.

Затем поверхностный  $\zeta$ -потенциал рассчитывается по формуле (1) с использованием  $\zeta$ -потенциала частицы-индикатора (определенного на расстоянии вдаль от поверхности) и пересечения по оси у, которое получается линейной экстраполяцией экспериментальных данных для подвижности частиц на различных расстояниях от твердой поверхности. Значение пересечения (b) по оси у определяется как длина отрезка, отсекаемого прямой на оси координат, и равен значению у при  $x=0$ .

$$\zeta_{\text{поверхностный}} = -b(\text{мВ}) + \zeta_{\text{индикаторов}}(\text{мВ}), \quad (1)$$

Таблица 1

Экспериментальные значения полученные для уравнения 1

Образец	$\zeta_{\text{индикаторов}}(\text{мВ})$	b (мВ)
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 15% пор. исходный	-16.3	2.05
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 15% пор. обработанный	0.440	-46.31

**Результаты и обсуждения.** На рисунке 1 показан график отношения поверхностного  $\zeta$ -потенциала к поверхностному смещению, образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до обработки [2]. Значение  $\zeta$ -потенциал рассчитывалось по формуле 1, с применением значений из таблицы №1. На рисунке 2 показано влияние холодной плазмы на электрокинетические свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Холодная плазменная обработка приводит к изменению зарядового состояния поверхности образца и увеличению  $\zeta$ -потенциала. Наблюдается значительное увеличение  $\zeta$ -потенциала, показанное на рисунках 1 и 2, от -18,4 мВ необработанного до 46,8 мВ обработанного.

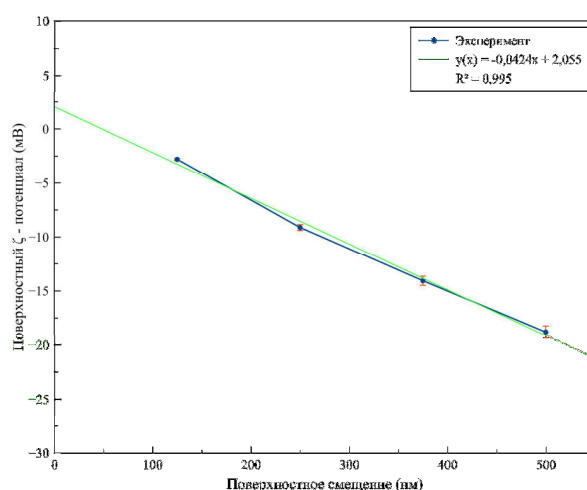


Рис. 1. График значения поверхностного  $\zeta$ -потенциала необработанного, спеченного образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 15% пористостью

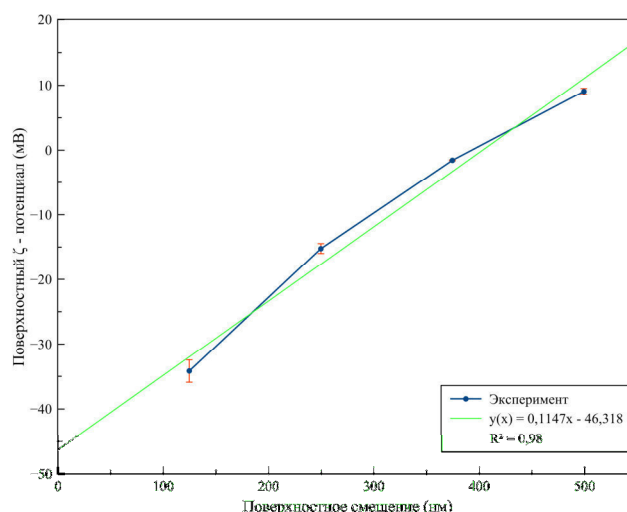


Рис. 2. График значения поверхностного  $\zeta$ -потенциала обработанного, спеченного образца  $Al_2O_3$  с 15% пористостью

Полученные данные по измерению  $\zeta$ -потенциала были экспериментально подтверждены методом *pH*-метрии [3]. Результаты кислотно-основного взаимодействия в системе «твердое тело – вода» методом *pH*-метрии позволяет получить сведения о скорости массопереноса, значения которой определяет влагопоглощающую способность твердого тела (гидрофобность или гидрофильность) в то время как результаты измерения  $\zeta$ -потенциала определяют взаимодействие между частицами Ван-дер-Ваальсовых сил. Полученные результаты принципиально важны для создания материалов биомедицинского назначения [4].

**Заключение.** Показано, что влияние плазменной обработки приводит к увеличению электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала), при этом значение поверхностного  $\zeta$ -потенциала необработанного образца  $Al_2O_3$  равно -18,4 мВ, в то время как значение обработанного 15 минутной холодной плазмой образца составило 46,8 мВ. Результаты примененных исследований демонстрируют изменение поверхностного  $\zeta$ -потенциала, что, в свою очередь может повлиять при создании биопокровов из керамики оксида алюминия, для остеосинтеза с повышенными свойствами биоактивности и антибактериальности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buyakov A.S., Kondranova A.M., Bakina O.V., Kasparyan S.O., Kulkov S.N. The effect of cold plasma treatment on biological properties of YSZ porous ceramic // AIP Conf. Proc. – 2020. – Vol. 2310. – P. 020050-1-020050-4.
2. Feklina T.N., Kasparyan S.O., Kulkov S.N. Low-temperature plasma treatment of aluminum oxide and its chemical properties // AIP Conf. Proc. – 2020. – Vol. 2310. – P. 020093-1-020093-4.
3. Franks G.V., Ganz Y. Charging Behavior at the Alumina–Water Interface and Implications for Ceramic Processing // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 90., №. 11. – P. 3373–3388.
4. Кирилова И.А., Садовой М.А., Подорожная В.Т., Буякова С.П., Кульков С.Н. Керамические и костно-керамические имплантаты: перспективные направления // Хирургия позвоночника. – 2013. № 4. – С. 52–62.

УДК 539, 538.91

**СТРУКТУРА И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРИСТОМ СПЛАВЕ TiNi–Ti-Co/Ni,  
ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ ДИФфуЗИОННОГО СПЕКАНИЯ**

М.И. Кафтаранова, С.Г. Аникеев, Н.В. Артюхова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [kaftaranovami@gmail.com](mailto:kaftaranovami@gmail.com)

**STRUCTURE AND MARTENSITIC TRANSFORMATIONS IN A POROUS TiNi – Ti-Co /  
Ni ALLOY OBTAINED BY DIFFUSION SINTERING**

M.I. Kaftaranova, S.G. Anikeev, N.V. Artyukhova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [kaftaranovami@gmail.com](mailto:kaftaranovami@gmail.com)

**Abstract.** *The phase-chemical composition of TiNi – Ti-Co / Ni alloys has been investigated. The possibility of correcting the atomic composition of TiNi with the introduction of Ti additives from 5 to 7.5 at. % and additions of Co, Ni in a concentration of 1.5 at.%. The relationship between the formed structure and characteristics of martensitic transformations in porous alloys based on titanium nickelide obtained by diffusion sintering of hydride-calcium TiNi powder and additives of Ti, Co, Ni powder is studied.*

**Введение.** На сегодняшний день существует множество работ посвященных изучению свойств сплавов на основе никелида титана. Экспериментально установлено, что введение добавок в состав соединения TiNi позволяет направленно влиять на свойства готового продукта [1, 2]. Условия получения пористого материала, характеристики порошков и их концентрация являются определяющими факторами при формировании структурных особенностей исходного материала. Известно, что пористые материалы, полученные диффузионным спеканием однокомпонентной порошковой системы TiNi в процессе высокотемпературной выдержки из-за сегрегации титана на свободные поверхности, процессов окисления и образования частиц  $Ti_2Ni$  и  $Ti_4Ni_2(O,N,C)$  характеризуются сильным обеднением по Ti соединения TiNi. Совместное спекание порошка никелида титана и добавок Ti позволит скомпенсировать обеднение соединения TiNi по Ti и выровнять матричную фазу, ответственную за реализацию мартенситных превращений, по химическому составу. Однако, как показано в работе [1] наряду с однородной по химическому составу матрицы TiNi в сплавах наблюдается выделение большого количества частиц, обогащенных по титану  $Ti_2Ni$  и  $Ti_4Ni_2O$ , а также прослойки фазы  $Ti_2Ni$  вдоль границ зерен. Это приводит к снижению прочностных и пластических свойств сплава и его охрупчиванию. Введение дополнительных активирующих добавок Co и Ni в концентрации 1,5 ат. %, согласно ранее проведенным исследованиям, позволит снизить температуру спекания и эффективно регулировать параметры пористости и среднего размера пор в широком интервале значений, а также скорректировать количество фаз  $Ti_2Ni$  за счет вовлечения титана в формирование фаз с Co и Ni. В связи с этим данная работа посвящена исследованию фазово-химического состава и характеристик мартенситных превращений в сплавах TiNi–Ti-Co/Ni.

**Экспериментальная часть.** Экспериментальные образцы TiNi с добавками Ti, Co и Ni получены из порошков TiNi (PV-N55T45) и Ti (РТЕМ-1), порошка Co (ПК-1У) и Ni (ПНК-ОТ4). Для исследования влияния добавок Ti, Co, Ni использован интервал концентраций добавки Ti 5,0; 7,5 ат. % сверх навески TiNi добавка Co, Ni составила 1,5 ат.%. Размер частиц порошка TiNi в пределах 100 – 160 мкм. Порошковую смесь просушивали, смешивали и засыпали с начальной пористостью 60–70 % в кварцевые капсулы, которые имели внутренний диаметр 13–14 мм и длину 65–80 мм. Спекание капсул с порошковой насыпкой проводили в горизонтальном положении в электровакуумной печи СНВЭ–1.31/16–И4 в течение 15 мин при температуре  $1255 \pm 5^\circ\text{C}$ . Данный температурно-временной режим позволяет получать пористые материалы с оптимальной степенью спекания.

Структурные особенности сплавов исследовали методом растровой электронной микроскопии на микроскопе (SEM) в режиме вторичных (SE) и обратно-отраженных электронов (BSE) Quanta 200 3D с энергодисперсионным спектрометром EDAX ECON IV и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе (TEM) Hitachi HT-7700. Последовательность и характеристические температуры МП изучали методами определения температурной зависимости удельного электросопротивления (СИЭС-30).

**Результаты.** Анализ структурных характеристик исследуемых сплавов показал, что введение дополнительных активирующих добавок Co и Ni в спекаемую систему порошка TiNi позволяет плавно регулировать параметры пористости (П, %). Активирующее действие Co и Ni в совокупности с добавкой Ti довольно умеренно, поскольку величины пористости (П, %) изменяются незначительно в пределах 60–65%. Среднее значение перемычек по размеру изменяется в пределах от 116,2 – 160,8 мкм, что хорошо согласуется с размером частиц порошка никелида титана, взятого в работу.

Таблица 1

*Параметры макроструктуры пористых сплавов TiNi с активирующими добавками Co и Ni*

Образец	П, %	Ср. значение пор, мкм	Ср. значение перемычек, мкм
TiNi+5 ат. % Ti + 1.5 Ni	60	265,2	127,5
TiNi+5 ат. % Ti + 1.5 Co	65	218,8	157,2
TiNi+7.5 ат. % Ti + 1.5 Ni	62	195,1	160,8
TiNi+7.5 ат. % Ti + 1.5 Co	61	163,4	116,2

Методом растровой электронной микроскопии в работе [1] было показано, что для сплавов TiNi-Ti при увеличении добавки Ti от 5 до 7,5 ат. % Ti фаза типа  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  приобретает отличительные морфологические признаки, что выражается в формировании прослоек и конгломератов на основе фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . В сплавах с добавками Ti до 5 ат. % Ti фаза  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  представлена в виде отдельных фаз круглой, пирамидальной форм, а также прослоек фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  вокруг отдельных зерен. С повышением добавки до 7,5 ат. % Ti увеличивается количество расплава  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , который вовлекает отдельные крупные и мелкие частицы, обогащенные по титану, и приводит к формированию элементов дендритной структуры  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ -TiNi.

Введение дополнительных активирующих добавок Co и Ni в равной концентрации 1,5 ат. % позволило за счет вовлечения титана в формирование фаз с Co и Ni скорректировать количество фаз  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (табл. 2).



Таблица 2

Состав матричной фазы TiNi в сплавах на основе никелида титана,  
полученных диффузионным спеканием

Образец	Состав, ат. %	
	Ti	Ni
TiNi+5 ат. % Ti + 1.5 Ni	48.06± 0.1	51.94± 0.17
TiNi+5 ат. % Ti + 1.5 Co	49.56± 1,3	50.43± 0.36
TiNi+7.5 ат. % Ti + 1.5 Ni	49.69± 0.19	50.30± 0.17
TiNi+7.5 ат. % Ti + 1.5 Co	49.16± 0,20	50.89± 0,15

Наряду с этим показано, что использование различных концентраций добавок Ti позволяет выровнять по химическому составу компонент фазу TiNi, ответственную за реализацию мартенситного превращения. Состав фазы TiNi определен с участков, свободных от частиц вторичных фаз Ti<sub>2</sub>Ni.

Методом ПЭМ экспериментально установлено, что для всех пористых сплавов характерен одинаковый фазовый состав. Обнаружены и идентифицированы фазы TiNi(B2), R мартенсит, Ti<sub>2</sub>Ni, TiNi(B19'), Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> и аморфный слой на поверхности образца TiO<sub>2</sub>.

Исследование кривых удельного электросопротивления показало, что введением добавок Ti, Ni, Co можно планомерно оказывать влияние на температуры мартенситных превращений (МП). Добавки кобальта оказывают плавное влияние на температуры МП в то время, как, в сплаве TiNi+5Ti+1.5Ni добавка никеля приводит к существенному изменению характеристических температур превращения. Мартенситные превращения не завершаются вплоть до -196 °С. Однако уже в сплаве TiNi+7.5Ti+1.5Ni с выравниванием химического состава матрицы за счет добавки Ti и перераспределения фаз Ti<sub>2</sub>Ni температуры сплавов мало различимы.

**Заключение.** Исследован фазово-химический состав сплавов TiNi–Ti–Co/Ni. Установлено, что для всех пористых сплавов характерен одинаковый фазовый состав. Обнаружены и идентифицированы фазы TiNi(B2), R мартенсит, Ti<sub>2</sub>Ni, TiNi(B19'), Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> и аморфный слой на поверхности образца TiO<sub>2</sub>. Установлено, что использование различных концентраций добавок Ti позволяет выровнять по химическому составу компонент фазу TiNi, ответственную за реализацию мартенситного превращения. Введение активирующих добавок Co и Ni в концентрации 1,5 ат. % позволило за счет вовлечения титана в формирование фаз с Co и Ni скорректировать избыточное количество фаз Ti<sub>2</sub>Ni. Изучена взаимосвязь сформированной структуры и характеристик мартенситных превращений в пористых сплавах на основе никелида титана, полученных методом диффузионного спекания. Показало, что введением добавок Ti, Ni, Co можно планомерно оказывать влияние на температуры мартенситных превращений (МП). Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 19-79-10045).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anikeev S.G. Kaftaranova M.I., Khodorenko V.N. et al. Effect of Titanium Additions on Structural Aspects of Porous TiNi-Based Materials Prepared by Diffusion Sintering // Inorganic Materials. – 2020. – V. 56 (9). – P. 918-923.
2. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы/ Под ред. Гюнтер В.Э. – Томск.: Издательство МИЦ, 2011. – 534 с.

УДК 53.06

**ДИАГНОСТИКА ПРИМЕСЕЙ В КАПЛЯХ ЖИДКОСТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ**С.А. Керимбекова, Р.С. Волков

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н П.А. Стрижак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [ker\\_susanna@mail.ru](mailto:ker_susanna@mail.ru)**DIAGNOSTICS OF IMPURITIES IN LIQUID DROPLETS USING OPTICAL METHODS**S.A.Kerimbekova, R.S. Volkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.A. Strizak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [ker\\_susanna@mail.ru](mailto:ker_susanna@mail.ru)

**Abstract.** *The results of experimental studies on determining the effect of solid particles in water aerosol droplets on the interference pattern of the latter are presented. A pulsed Nd: YAG laser and a CCD video camera were used to create an interference pattern. The radii of water aerosol droplets were 10–140  $\mu\text{m}$ . We used four types of solid particles with a mass concentration of 0.003–1 g/l. Specific types of interference patterns due to the presence of impurities in the droplet are identified. The effect of the type and concentration of impurities on the integral characteristics of interference patterns (number and type) has been established. We have proposed an approach for determining the concentration and size of impurity particles based on the analysis of interference patterns.*

**Введение.** Последние десятилетия в связи с активным развитием промышленности остро поднимаются технологические, экономические и социальные проблемы, связанные с качеством очистки сточных и технологических вод. При выборе наиболее эффективного способа очистки необходимо решить задачу определения качественных и количественных характеристик примесей (загрязняющих веществ). Уже известны такие методы диагностики примесей в жидкости [1], как химические, физико-химические, органолептические, микробиологические и др. Эти методы применимы, как правило, для органических (растворимых солей) и неорганических примесей (металлы и их производные, частицы глины, ила и прочих твердых включений) [1]. Также для диагностики примесей применяются оптические методы (рефрактометрический, интерферометрические и др.), главными преимуществами над другими методами является их бесконтактность и невозмущающий характер измерений. Интерферометрических методы применимы в большом количестве практических приложений, таких как исследование размеров оптически прозрачных капель и пузырей [2–4], контроль поверхности тел [5], определение размеров непрозрачных частиц по спекловой картине [6] и другие.

**Экспериментальная часть.** Для проведения экспериментов применялся стенд, аналогичный [10,11]. С помощью распылительной форсунки ФМТ-30 генерировался полидисперсный аэрозольный поток с радиусами капель 10 – 140 нм и начальной скоростью движения около 3 м/с. Поток рассекался в

вертикальной плоскости по оси симметрии факела распыла форсунки световым ножом импульсного лазера «Quantel EverGreen 70» (длина волны – 532 нм, угол раскрытия ножа – 22°, толщина ножа – 0,2 мм, частота повторений – 4 Гц). При попадании капли аэрозоля в плоскость лазерного ножа регистрировалась интерференция (на расфокусированном изображении) между преломленным и отраженным каплей светом [2]. Регистрация интерференционных картин капель осуществлялась видеокамерой «ImperX IGV-B2020M» (разрешение кадра – 2048×2048 пикс, размер регистрационной области – 50×50 мм, расстояние от центра регистрационной области до распылительной форсунки – 0,19 м), оптическая ось которой была перпендикулярна плоскости лазерного ножа. При проведении экспериментов использовались дистиллированная (ГОСТ 6709-72), водопроводная (ГОСТ Р 51232-98) и вода с примесью твердых нерастворимых включений: диоксид титана –  $\text{TiO}_2$  (средний размер частиц –  $d_p \approx 1$  нм, средняя плотность –  $\rho_p \approx 4100$  кг/м<sup>3</sup>); оксид алюминия –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d_p \approx 3$  нм,  $\rho_p \approx 1700$  кг/м<sup>3</sup>); порошок глины ( $d_p \approx 3,5$  нм,  $\rho_p \approx 1300$  кг/м<sup>3</sup>); полиамидные частицы трех различных размеров ( $d_p \approx 5$  нм,  $\rho_p \approx 900$  кг/м<sup>3</sup>;  $d_p \approx 20$  нм,  $\rho_p \approx 800$  кг/м<sup>3</sup>;  $d_p \approx 50$  нм,  $\rho_p \approx 700$  кг/м<sup>3</sup>). Массовая концентрация примеси в воде варьировалась в диапазоне  $G_m = 0,003 - 1$  г/л. Примесь взвешивалась лабораторными микровесами «Vibra HT 84RCE» (дискретность –  $10^{-5}$  г), после чего смешивалась с необходимым объемом воды. Приготовленный состав заливался в баллон, подключенный к распылительной форсунке, в котором создавалось избыточное давление  $10^5$  Па. Осуществлялось распыление и регистрация образов капель (интерференционных картин). Выводы относительно каждой концентрации примеси делались на основе анализа около 3000 интерференционных картин капель.

**Результаты.** В ходе обработки результатов выделены пять видов интерференционных картин капель: нормальная, угловая, кривая, гексагональная, зашумленная.

При анализе результатов рассчитывалось интегральное содержание (количество) образов (интерференционных картин) каждого типа. Далее строились гистограммы распределения образов капель в потоке. Первый тип интерференционных картин представляет образ, соответствующий прозрачной сферической капле [2]. Из гистограмм было видно, что содержание данного типа образов зависит от типа примеси. Второй тип картин соответствует несферичным каплям, количество образов практически не менялось и во всех экспериментах составляло 4 – 9 %. Интерес представляют образы третьего, четвертого и пятого типов, так как они обуславливают наличие, концентрацию и тип примеси в капле.

Установлено, что образы четвертого типа зависят, главным образом, от размера частиц примеси: при неизменном значении  $G_m$  увеличение  $d_p$  в диапазоне 1 – 50 нм приводит к росту числа образов данного типа от 3 до 19 %. При этом выполненные эксперименты показывают, что изменение  $G_m$  незначительно (в пределах 2 – 3 %) влияет на количество данных картин. Руководствуясь результатами экспериментов, а также значениями  $d_p$ , получена зависимость для оценки размеров частиц в капле по содержанию образов четвертого типа:

$$d_p = 0,6259 \cdot \exp(0,2171 \cdot N(4)), \text{ нм} \quad (1)$$

Опыты показали, что добавление в воду твердых нерастворимых частиц приводит к увеличению числа образов третьего и пятого типа. С ростом  $G_m$  их количество значительно (в несколько раз) увеличивается. Зарегистрировано, что при определенных значениях  $G_m$  прослеживается снижение числа образов третьего типа и существенный рост количества образов пятого типа (предельная концентрация, приводящая к образованию спекловых картин). Иными словами, чем крупнее средний размер частиц

примеси, тем выше значения  $G_m$ . С целью обобщения полученных результатов анализировались зависимости  $N(3+5)=f(G_m)$ . Значения  $G_q$  также могут быть определены по количеству образов первого типа. Такой подход является менее точным, так как не учитывает образы четвертого типа. Однако он значительно упрощает вычислительный процесс. Для определения параметра  $G_q$  по содержанию отдельных образов получены аппроксимационные зависимости:

$$G_q = -6,81699 \cdot 10^9 + 8,58538 \cdot 10^8 \cdot N(3+5) - 2,59886 \cdot 10^7 \cdot N(3+5)^2 + 4,10951 \cdot 10^5 \cdot N(3+5)^3, \text{ л}^{-1} \quad (2)$$

$$G_q = -4,67861 \cdot 10^8 + 8,36818 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-0,09602 \cdot N(1)), \text{ л}^{-1} \quad (3)$$

При использовании выражений (2) и (3) следует учитывать, что они могут быть применены для прогнозирования  $G_q$  в диапазоне от  $G_{q\min}$  до  $G_{q\max}$ , так как за пределами этих значений практически не наблюдается существенного изменения количества соответствующих интерференционных картин капель. Экспериментально установлено, что в первом приближении этот диапазон соответствует:  $G_q = 3 \cdot 10^9 - 5 \cdot 10^{10} \text{ л}^{-1}$  для  $N(3+5)$  и  $G_q = 3 \cdot 10^9 - 8 \cdot 10^{10} \text{ л}^{-1}$  для  $N(1)$ .

**Заключение.** В результате проведенных исследований предпринята попытка диагностики типа и концентрации частиц твердой примеси в каплях водяного аэрозоля по их интерференционной картине. Такой интерференционный анализ позволяет по содержанию образов прогнозировать размеры частиц и их счетную концентрацию в каплях (по формулам (1)-(3)). Результаты выполненного цикла экспериментов способствуют развитию современных методов диагностики твердых нерастворимых примесей в жидкости, а также потенциально способствуют разработке перспективных газопарокапельных технологий, в частности в области термической очистки жидкостей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефедова Е.Д. Методы и технические средства мониторинга, контроля качества воды в местах водозаборов и управление технологическим процессом водоподготовки в условиях изменения качества воды поверхностных водоисточников: Автореф. Дис. ...канд. т. наук. – Санкт-Петербург, 2010. – 308 с.
2. Бильский А.В., Ложкин Ю.А., Маркович Д.М. Интерферометрический метод измерения диаметров капель // Теплофизика и аэромеханика. – 2011. – Т. 18, № 1. – С. 1-13.
3. Волков Р.С., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. Экспериментальное определение времени сохранения пониженной температуры парогазовой смеси в следе капель воды, движущихся через продукты сгорания // Письма в журнал технической физики. – 2016. – Т. 42, № 12. – С. 73–81.
4. Maeda M., Kawaguchi T., Hishida K. Novel interferometric measurement of size and velocity distributions of spherical particles in fluid flows // Measurement Science and Technology. – 2000. – V. 11, № 12. – P. 13-18.
5. Жижин Г.Н., Никитин А.К., Рыжова Т.А., Логинов А.П. О применении голографической интерферометрии для оптического контроля поверхности твердого тела // Письма в журнал технической физики. – 2004. – Т. 30, № 21. – С. 88–94.
6. Павлов П.В., Астахов М.О., Манучаров Д.Р. // Информатика: проблемы, методология, технологии. Материалы XVIII Международной научно-методической конференции. – Воронеж, 2018. – Т. 4. – С. 189-194.

УДК 620.186

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ АДДИТИВНО-ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНСТРУМЕНТА РАЗЛИЧНОЙ КОНФИГУРАЦИИ**

Е.О. Княжев<sup>1,2</sup>, А.О. Панфилов<sup>1,2</sup>, А.В. Гусарова<sup>1</sup>

Научный руководитель: к.т.н. А.В. Чумаевский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)

**REGULARITIES OF FRICTION STIR PROCESSING OF ADDITIVE-OBTAINED MATERIALS USING TOOLS OF DIFFERENT CONFIGURATIONS**

E.O. Knyazhev<sup>1,2</sup>, A.O. Panfilov<sup>1,2</sup>, A.V. Gusarova<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Ph.D., A.V. Chumaevskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup>Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055

E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)

**Abstract.** *The regularities and mechanisms of friction stir processing of materials obtained by the additive electron-beam wire technology were considered at this work. The studies carried out indicate a significant influence on the structure of the mixing zone of the parameters of the processing process and the configuration of the pin of the tool. Depending on the material of the workpieces being processed, various features of machining with a screw or square pin are possible. The instabilities that arise during the processing of additive-obtained products are associated with the structure of the material and the configuration of the tool pin.*

**Введение.** В настоящее время технологии аддитивного производства металлических материалов интенсивно развиваются в виду растущих потребностей промышленности [1, 2]. Развитие аддитивных технологий приводит к появлению всё более производительных и энергоэффективных методов изготовления образцов. Одними из технологий, позволяющих изготавливать наиболее крупногабаритные изделия с высокой скоростью, являются электродуговая, лазерная и электронно-лучевая проволоочные технологии. Электронно-лучевая аддитивная технология с проволоочным филаментом позволяет получать изделия со сложной и композитной структурой, с плавным переходом от одного материала - к другому [2]. К положительным качествам технологии можно отнести также и плавное изменение теплового баланса в системе, позволяющее получать образцы с крупнокристаллической и практически бездефектной структурой. Но, в материале с крупнокристаллической структурой основным недостатком является формирование достаточно низких механических свойств. По этой причине имеет актуальность упрочнения поверхностного слоя для придания ей удовлетворительных механических и/или



трибологических свойств. Одним из методов получения упрочненного поверхностного слоя алюминиевых сплавов является фрикционная перемешивающая обработка [3]. Применительно к аддитивным материалам с помощью такой обработки возможно удаление дефектов структуры, повышение прочностных свойств при снижении пластичности материала [4]. Одним из возможных путей повышения качества зоны перемешивания после фрикционной перемешивающей обработки является применение инструментов с различной конфигурацией, что до настоящего времени при сварке или обработке трением с перемешиванием аддитивно-полученных образцов не производилось. Целью настоящей работы является выявление особенностей процесса обработки и получаемой структуры образцов сплава АМг5, полученных методом фрикционной перемешивающей обработки.

**Экспериментальная часть.** Образцы получали методом электронно-лучевой аддитивной технологии и подвергали фрикционной перемешивающей обработке на экспериментальном оборудовании в ИФПМ СО РАН. Образцы изначально получали аддитивной электронно-лучевой проволоочной технологией в виде блоков в виде параллелепипедов из алюминиевого сплава АМг5. После изготовления блоков аддитивным методом производили фрикционную перемешивающую обработку инструментом с различной конфигурацией пина (стандартный винтовой пин и пин квадратного сечения). Исследования структуры материалов проводили на оптических микроскопах Olympus LEXT 4100 и Altamі MET 1С.

**Результаты.** Структура алюминиевого сплава в зоне фрикционной перемешивающей обработки пином винтового типа представлена стандартным типом зоны перемешивания, описанном в ранее проведенных работах [4]. При обработке инструментом квадратного сечения зона перемешивания существенно отличается, при этом сохраняя типичный для фрикционной перемешивающей обработки/сварки вид с наличием кольцевых концентрических структур (рис. 1). В отличие от обработки инструментом с винтовым пином, в данном случае более четко выделяется зона перемешивания от плеч инструмента и в существенной степени изменяется строение кольцевых образований зоны перемешивания (рис. 2). Более резкие границы кольцевых образований и их угловатая форма обусловлены формой инструмента и иными характеристиками адгезионного контакта алюминиевого сплава и инструмента. При этом, механические свойства зоны перемешивания находятся также, как и в случае пина винтовой формы, находятся на уровне прочности листового проката соответствующего сплава и существенно превышают свойства аддитивно-полученных слоёв.

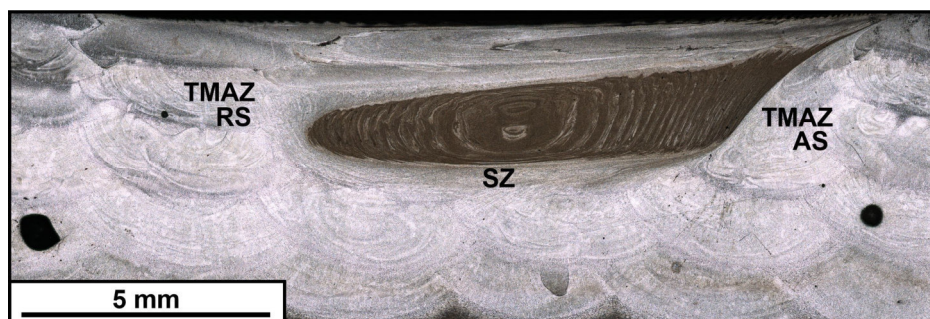


Рис. 1. Макроструктура зоны обработки аддитивно-полученного образца сплава АМг5



Рис. 2. Формирование зоны перемешивания

В строении граничной области между зоной перемешивания, зоной термического и термомеханического влияния дефектов структуры не выявляется, и она имеет типичный в том числе для обработки винтовым пином вид. В зоне термомеханического влияния структура сплава постепенно изменяется и происходит измельчение зерен с образованием ультрамелкодисперсной зеренной структуры.

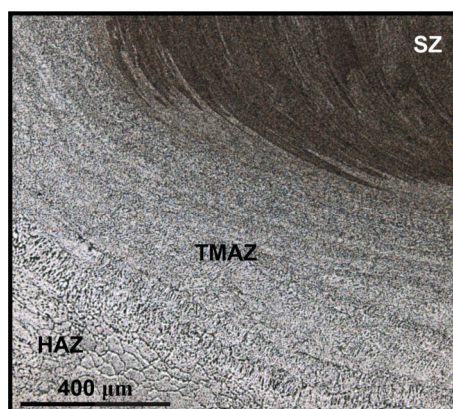


Рис. 3. Граница зоны перемешивания, термомеханического и термического влияния

**Заключение.** В результате проведенной работы выявлено, что в процессе фрикционной перемешивающей обработки инструментом с различной конфигурацией аддитивно полученных материалов выявлено, что от конфигурации инструмента зависит как стабильность процесса обработки, так и закономерности процесса перемешивания материала. По аналогии с ранее проведенными работами в зоне перемешивания проводилось устранение дефектов и повышение механических свойств. Дефектов в структуре зоны перемешивания после обработки не выявлялось [4]. Дополнительным эффектом смены конфигурации инструмента являлось четкое разделение структуры зоны перемешивания от пина инструмента и от плеч инструмента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DebRoy T., Wei H.L., Zuback J.S. et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties // Progress in Materials Science. – 2017. – V.92. – P. 112-224.
2. Shu X., Chen, G. Liu, J., Zhang B., Feng J. Microstructure evolution of copper/steel gradient deposition prepared using electron beam freeform fabrication // Materials Letters. – 2018. – V. 213. – 374–377.
3. Mishra R.S., Ma Z.Y., Charit I. Friction stir processing: A novel technique for fabrication of surface composite // Materials Science and Engineering A. – 2003. – V. 341 (1-2). – pp. 307-310.
4. Kalashnikova T.A., Chumaevskii A.V., Rubtsov V.E., Kalashnikov K.N., Kolubaev E.A., Eliseev A.A. Structural heredity of the aluminum alloy obtained by the additive method and modified under severe thermomechanical action on its final structure and properties // Russian Physics Journal. – 2020. – V. 62 (9). – P. 1565-1572.

УДК 538.9

**ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВЕРХЭЛАСТИЧНОЙ ПРОВОЛОКИ  
И МЕТАЛЛОТРИКОТАЖА ИЗ СПЛАВА НИКЕЛИДА ТИТАНА**М.А. Ковалёва, А.А. Шишелова, А.С. Гарин

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Г.А. Байгонакова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [marina.kovalyova.16@gmail.com](mailto:marina.kovalyova.16@gmail.com)**VISCOELASTIC BEHAVIOR OF SUPERELASTIC WIRE AND METAL KNITTED MESH  
FROM TITANIUM NICKELIDE ALLOY**M.A. Kovalyova, A.A. Shishelova, A.S. Garin

Scientific Supervisor: Ph.D. G.A. Baigonakova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [marina.kovalyova.16@gmail.com](mailto:marina.kovalyova.16@gmail.com)

**Abstract.** *In this work, the viscoelastic behavior of TiNi wire with a thickness of 60 micrometers and a knitted TiNi mesh was assessed using the uniaxial tension method in order to develop general biomechanical criteria for the selection of superelastic implants. When comparing the obtained deformation diagrams for superelastic wire and knitted TiNi mesh, it was established that the tensely-coupled construction of knitted TiNi mesh limits the manifestation of the superelasticity, inherent in the wire. The knitted TiNi mesh made of superelastic wire exhibits rubber-like behavior inherent in hyperelastic materials and soft biological tissues.*

**Введение.** Особое место среди материалов для имплантации занимают сверхэластичные TiNi сплавы, которые нашли широкое применение в кардиохирургии, абдоминальной хирургии, стоматологии, травматологии и гинекологии в виде стентов, ортодонтических дуг, металлтрикотажных материалов [1, 2]. В настоящее время тонкие сверхэластичные проволоки толщиной от 100 – 40 мкм на основе никелида титана и металлтрикотаж, изготовленный из таких проволок, успешно применяются в медицине для пластики костных и мягких тканей. Несмотря на то, что вязкоупругое поведение сплавов никелида титана относительно хорошо изучено в рамках теории упругости и теории мартенситных превращений [3], металлтрикотаж отличается особой сложностью деформационных характеристик, проявление которых в интерфейсе имплантат – биоткань трудно прогнозировать. Для описания поведения сверхэластичного имплантата в интерфейсе с биотканью необходимо разработать более общие биомеханические критерии подбора сверхэластичных конструкций, а именно анализ деформационного поведения имплантата и биологической ткани, расчет напряжений мартенситного сдвига, которые должны находиться в пределах физиологических нагрузок определенной биологической ткани, с которой контактирует имплантат. Цель данной работы: оценить с использованием метода одноосного растяжения вязкоупругое поведение образцов TiNi в виде проволоки толщиной 60 мкм и металлтрикотаж при комнатной температуре.

**Материалы и методы исследования.** Для исследования были приготовлены образцы сверхэластичной TiNi проволоки толщиной 60 мкм и металлтрикотаж, связанный из проволоки. Проволоку получали из слитков 240 мм х 20мм термомеханической обработкой с промежуточными отжигами в 4 этапа: 1. Ручевой прокат слитка диаметром 20 мм до прутка толщиной 7 мм (20 циклов); 2. Ротационная ковка прутка от толщины 7 мм до 3,5 мм (7 циклов); 3. Холодное волочение проволоки от 3,5 мм до 500 мкм (25 циклов). 4. Горячее волочение проволоки от 500 мкм до 90–40 мкм (50–70 циклов). Металлотрикотаж шириной 50 петель получали из проволоки 60 мкм, отжигали и деформировали прокаткой в двойную ленту при температуре 500 С. Деформационные диаграммы получали методом одноосного растяжения при помощи программноуправляемого электромеханического комплекса для механобиологии. Концы образцов обматывали вокруг цилиндрической части захватов машины растяжения и неподвижно фиксировали крепежными винтами.

**Результаты и обсуждение.** Получены деформационные диаграммы сверхэластичной TiNi проволоки 60 мкм и металлтрикотажа из проволоки методом одноосного растяжения до разрыва и в цикле нагрузка-разгрузка (Рис. 1–4). Диаграмма «напряжение – деформация» TiNi проволоки существенно отличается от диаграммы для трикотажной ленты. Это происходит, потому что металлтрикотаж представляет собой напряженно – связанную конструкцию из многочисленных контактов между витками. Деформационная диаграмма однократного растяжения проволоки до разрыва имеет три линейных участка: участок упругой деформации аустенита B2; участок вязкого течения, связанный с прямым мартенситным превращением; участок линейного упрочнения, связанный с деформацией мартенсита (рис. 1).

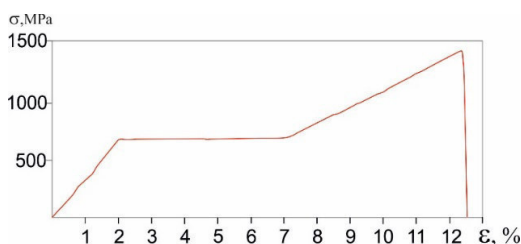


Рис 1. Деформационная диаграмма одноосного растяжения проволоки TiNi 60 мкм до разрыва

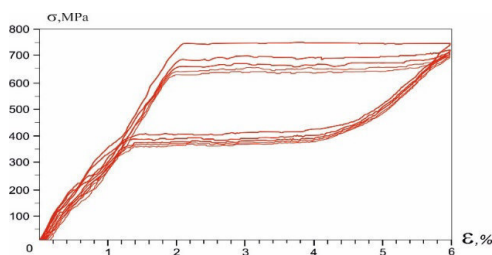


Рис 2. Деформационная диаграмма циклического растяжения проволоки TiNi 60 мкм (5 циклов)

Деформация проволоки в цикле «нагрузка-разгрузка» характеризуется сверхэластичным поведением (рис. 2). На деформационной диаграмме первого цикла растяжения значение критического напряжения мартенситного сдвига прямого МП  $\sigma_t$  составляет 780 МПа. В процессе растяжения 4% неупругой мартенситной деформации  $\epsilon_M$  с запаздыванием полностью возвращается при разгрузке, образуя механический гистерезис  $\Delta\sigma$  величиной 360 МПа. Площадь кривой сверхэластичного гистерезиса соответствует рассеянной механической энергии за счет внутреннего трения при движении межфазных границ раздела аустенит-мартенсит.

При одноосном растяжении металлтрикотажа из сверхэластичной TiNi проволоки до разрыва на диаграммах не обнаружено участков текучести, вызванных мартенситным переходом, которые были обнаружены при растяжении образцов из одиночной проволоки. Это свидетельствует о том, что напряжения в большей части трикотажа при растяжении на 10% не достигают напряжения мартенситного сдвига и остаются ниже предела упругости.

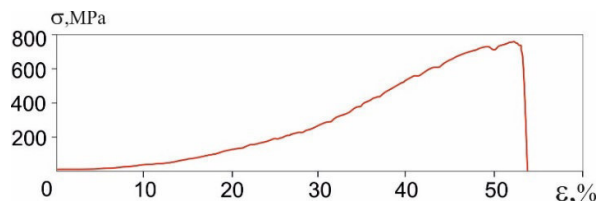


Рис 3. Деформационная диаграмма растяжения трикотажной ленты 60 мкм до разрыва

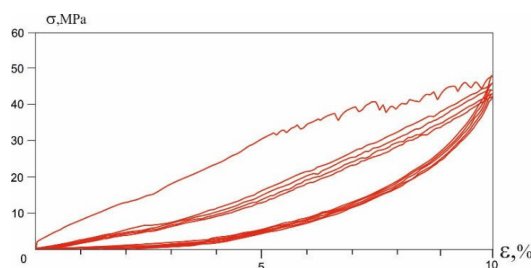


Рис 4. Деформационная диаграмма растяжения трикотажной ленты 60 мкм, циклическое растяжение, 5 циклов

При циклическом растяжении были получены деформационные зависимости с небольшим эффектом размягчения, типичные для класса вязко-гиперупругих материалов (рис. 4). На диаграммах обнаружены линейные участки с низким и высоким модулем упругости. Площадь петли гистерезиса при первом цикле значительно превосходит площадь петель при следующих циклах.

**Выводы.** При сравнении диаграмм растяжения проволоки 60 мкм и металлтрикотажа, можно уверенно утверждать, что напряженно-связанная конструкция трикотажа ограничивает проявление эффекта сверхэластичности, свойственного проволоке никелида титана. TiNi проволока в условиях многоциклового нагружения способна выдерживать без разрушения до 6% относительного удлинения. Металлтрикотаж из сверхэластичной проволоки TiNi при одноосном растяжении проявляет резиноподобное поведение, свойственное гиперупругим материалам и мягким биологическим тканям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernyshova A., Kolomiets L., Chekalkin T., Chernov V., Sinilkin I., Gunther V., Marchenko E., Baigonakova G., Kang J.H. Fertility-Sparing Surgery Using Knitted TiNi Mesh Implants and Sentinel Lymph Nodes: A 10-Year Experience // Journal of Investigative Surgery, 2020
2. Gunther V., Radkevich A., Kang S.B., Chang M.J., Kang J.H. Study of the knitted TiNi mesh graft in a rabbit cranioplasty model // Biomedical Physics and Engineering Express. – 2019. – V. 5(2). – P. 027005.
3. Kapoor D. Nitinol for Medical Applications: A Brief Introduction to the Properties and Processing of Nickel Titanium Shape Memory Alloys and their Use in Stents // Johnson Matthey Technol. Rev. – 2017. – V. 61, (1). – P. 66–76.



УДК 53.091

**УДАЛЕНИЕ ОСТАТКОВ ПОРОШКА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ ТРЕХМЕРНОЙ  
ЯЧЕЙСТОЙ КОНСТРУКЦИИ СО СТРУКТУРОЙ ГИРОИДА**

М.П. Козадаева, Д.А. Храпов

Научный руководитель: старший научный сотрудник, к.ф.-м.н., М.А. Сурменева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: mariakoz71@gmail.com

**POWDER REMOVAL FROM THREE-DIMENSIONAL CELLULAR GYROID STRUCTURE USING  
ULTRASONIC VIBRATION**

M.P. Kozadaeva, D.A. Khrapov

Scientific Supervisor: Senior Researcher, Ph.D., M.A. Surmeneva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: mariakoz71@gmail.com

**Abstract.** *An ultrasonic vibration post-treatment process was suggested for additively manufactured structures for powder removal. The aim of the present research was to investigate the differences in morphology and mechanical behavior of  $Ti_6Al_4V$  grid structures after ultrasonic vibration treatment.*

**Введение.** Создание и внедрение имплантатов, способных замещать или восстанавливать дефекты костной ткани, является актуальной проблемой мультидисциплинарных исследований. В данной области хорошо себя показали титановые сетчатые конструкции. Целью изготовления таких структур является создание подходящей среды для врастания тканей и достижение определенных механических свойств. Использование аддитивных технологий, в частности метода электронно-лучевой плавки (ЭЛП), для производства изделий для медицины позволяет создавать из металла конструкции сложных форм с системой взаимосвязанных пор в более короткие сроки. Форма пор существенно влияет на механические характеристики изделия [1]. Трижды периодические поверхности минимальной энергии (ТППМЭ) – математически определенная непрерывная бесконечно повторяющаяся в трёх измерениях структура с минимальной поверхностью [2]. Использование топологии ТППМЭ в конструкциях имплантатов оптимизирует технологию производства с использованием аддитивных технологий, позволяет математически контролировать такие параметры, как пористость, размер и форма пор, взаимосвязь между порами, получать изделия с повышенными биомеханическими свойствами и возможностью более равномерного распределения клеток при врастании [3]. Проведение механических испытаний является важнейшим этапом разработки имплантатов.

Постобработка изделий порошковой металлургии является важным этапом производства, так как наличие отдельных частиц порошка на поверхности конструкций недопустимо при использовании их в медицине, а также из-за предполагаемого отрицательного влияния на механические свойства.

**Экспериментальная часть.** Первым этапом разработки было компьютерное моделирование структуры гироида, с использованием программ Mathematica и MeshLab. В модели была установлена



толщина стенок образцов 0,2 и 0,4 мм. Для удобства далее образцы будут называться М2 и М4 соответственно. Гироидные  $Ti_6Al_4V$  структуры с пористостью 28 и 30 % были изготовлены на установке для послойного электронно-лучевого плавления ARCAM A2 EBM (Мельндааль, Швеция) в стандартном режиме «melt multibeam». Топографический анализ осуществлялся с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 200 3D, FEI. Механические испытания на сжатие проводились на установках INSTRON 3369 и INSTRON 5582, соответственно.

Часть образцов после производства подверглись очистке от полуспеченных частиц порошка в два этапа. Первым этапом являлась очистка с помощью стандартной системы восстановления порошка (ССВП) от Arcam EBM, которая использует технологию дробеструйной очистки [4], одновременно очищая компоненты от полуспеченного порошка и собирая порошок для повторного использования.

Вторым этапом очистки, был использован метод удаления порошка с помощью ультразвуковой вибрации (УЗВ) на базе коммерческого оборудования Sonic Swiss Boster 20 кГц [5]. Приводная головка УЗВ коммерческой системы крепится к модифицированной стойке серийного настольного сверла с добавленной армирующей нижней пластиной и креплением для ультразвуковой вибрационной головки. Электропитание от коммерческой системы УЗВ позволяет регулировать мощность вибрации. Очистку выполняли в один этап путем осторожного сжатия плоских поверхностей образцов цилиндрических каркасов между лицевой стороной вибратора и нижней пластиной при мощности 35 кГц в течение 15 секунд при 75 % максимальной мощности. При проведении второго этапа очистки (УЗВ) наблюдалось отделение небольшого количества порошка, что свидетельствует о том, что полностью очистить образцы только с помощью метода ССВП件 невозможно.

**Результаты.** На рис. 1а видно, что на поверхности конструкции и внутри каналов до очистки ультразвуком наблюдается минимальное количество припавленных частиц порошка металла, по сравнению с образцами, полученными методом селективного лазерного плавления (СЛМ) в работе [6].

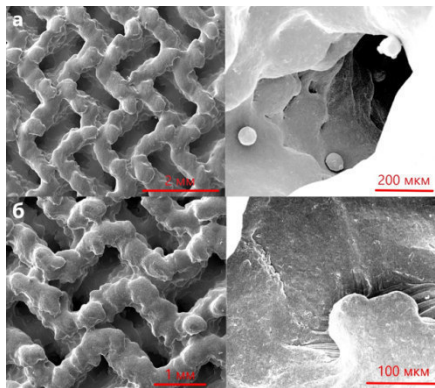


Рис. 1. Снимки СЭМ-образца сплава титана М4 с топологией ТППМЭ, полученного послойным электронно-лучевым плавлением: а – до обработки ультразвуком, б – после обработки ультразвуком

После обработки ультразвуком (рис. 1б) припавленных частиц порошка не наблюдается совсем. Стенки образцов имеют слоистую структуру без видимых пор внутри стенок, что является результатом полного сплавления частиц порошка.

Из таблицы 1 видно, что механические свойства образцов М2 и М4 между собой, до и после обработки отличаются в среднем менее чем на 10 %. Это связано с тем, что на практике толщина стенок

образцов оказалась равной 0,36 мм, не зависимо от номинальной толщины. Можно предположить, что это связано с особенностью оборудования и режима «melt».

Также постобработка ультразвуком не оказала значительного влияния на механические свойства. Предположительно, это значит, что частицы порошка, которые находились внутри каналов были расплавлены настолько незначительно, что не могли оказать влияние на структуру образцов, а, вследствие, и на их механические свойства

Таблица 1

Механические свойства образцов

Параметр	M2	M2 УЗ	M4	M4 УЗ
$P, \%$	30	34	28	32
$E, \text{ГПа}$	$5,78 \pm 0,04$	$5,85 \pm 0,10$	$5,84 \pm 0,02$	$5,76 \pm 0,06$
$\sigma_y, \text{МПа}$	$273,03 \pm 2,71$	$267,07 \pm 3,61$	$274,33 \pm 2,83$	$282,97 \pm 10,22$
$W, \text{МДж/м}^3$	$84,56 \pm 0,53$	$83,22 \pm 0,44$	$77,35 \pm 1,87$	$84,81 \pm 1,25$

**Заключение.** Несмотря на низкую пористость, образцы показали механические свойства близкие к соответствующим свойствам кортикальной кости. Минимальный модуль упругости 5,76 ГПа и максимальный предел текучести 283 МПа оказался у образца М4 после ультразвуковой очистки. Для кортикальной кости эти параметры соответственно равны 3–30 ГПа и 103 – 222 МПа. Топографический анализ показал, что с помощью ультразвука можно очистить от непропеченных частиц порошка даже такие плотные образцы с узкими каналами, не оказав значительного влияния на механические свойства.

Авторы выражают благодарность проф. А.В. Коптюгу за помощь в подготовке образцов и Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ20-73-10223.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Savio G., Rosso S., Meneghello R., Concheri G., Geometric modeling of cellular materials for additive manufacturing in biomedical field: a review // Applied Bionics and Biomechanics. – 2018. – № 3. – P. 1–14.
2. Blanquer S. B. G, Werner M., Hannula M., etc, Surface curvature in triply-periodic minimal surface architectures as a distinct design parameter in preparing advanced tissue engineering scaffolds // Biofabrication. – 2017. – № 9. – P. 1–12.
3. Ataee A., Li Y., Fraser D., etc, Anisotropic Ti-6Al-4V gyroid scaffolds manufactured by electron beam melting (EBM) for bone implant applications // Materials and Design. – 2018. – № 137. – P. 345–354.
4. Koptug A., Additive Manufacturing in metal: technology advances generate new research challenges // Нанотехнологии. – 2016. – № 4. – P. 12–24.
5. Khrapov D. The impact of post manufacturing treatment of functionally graded Ti6Al4V scaffolds on their surface morphology and mechanical strength // Integrative Medicine Research. – 2019. – № 2. – P. 1866–1881.
6. Mahmoud D., Elbestawi M.A., Selective laser melting of porosity graded lattice structures for bone implants // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2019. – V.100. – P. 2915–2927.

УДК 544.22

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТА, ПОЛУЧЕННОГО В ДУГОВОМ  
РЕАКТОРЕ РАЗДЕЛЬНОГО ТИПА В СИСТЕМЕ МОЛИБДЕН-УГЛЕРОД-АЗОТ**П.Н. Кононенко, Ю.З. Васильева

Научный руководитель: к.т.н. А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [pnk6@tpu.ru](mailto:pnk6@tpu.ru)**PHASE COMPOSITION ANALYSIS OF PRODUCT SYNTHESIZED IN ARC REACTOR USING  
MOLYBDENUM-CARBON-NITROGEN SYSTEM**P.N. Kononenko, Yu.Z. Vassilyeva

Scientific Supervisor: Ph.D. A.Ya. Pak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: [pnk6@tpu.ru](mailto:pnk6@tpu.ru)

**Abstract.** *This paper presents the results of the synthesis in molybdenum-carbon-nitrogen system by the vacuum-free electric arc method. The resulting powder was analyzed by X-ray diffractometry, and the following phases of molybdenum carbide were identified:  $\text{Mo}_2\text{C}$  and  $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ . Optimum parameters for the material synthesis were selected in order to obtain the  $\text{Mo}_2\text{C}$  phase, which has the highest catalytic properties. According to the literature data, the resulting product can be used as a catalyst in the of hydrogen evolution reactions from water.*

**Введение.** На сегодняшний день существует множество способов получения ультрадисперсных порошковых материалов, применяемых в различных областях науки и техники: электрохимический метод [1], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [2], плазмохимический синтез [3] и т.д. В настоящей работе описан безвакуумный электродуговой метод, в котором продукт синтеза системы молибден-углерод-азот образуется в плазме постоянного тока при атмосферных условиях [4]. Достоинством данного метода является отказ от вакуумного оборудования и расхода инертных газов, поскольку создается защитная среда из CO и CO<sub>2</sub>, экранирующая зону реакции от окисления кислородом. Согласно литературным данным, полученный материал на основе карбида молибдена, находит применение в водородной энергетике, как катализатор в реакциях выделения водорода из воды, поскольку обладает относительно высокой каталитической активностью и низкой стоимостью в сравнении с металлами платиновой группы [5].

Целью данной работы является исследование фазового состава продукта, полученного безвакуумным электродуговым методом с использованием молибдена, углерода, азота, с помощью рентгеновской дифрактометрии. Согласно литературным данным, наибольший интерес представляет орторомбическая фаза карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  ввиду высоких каталитических характеристик [6]. В рассматриваемой работе, в отличие от представленных ранее нашей группой, нагрев исходного сырья проводился при косвенном подводе тепловой энергии, т.е. ток разрядного контура не протекал через смесь исходных реагентов. При этом изменялось расстояние между зоной горения разряда и исходной смесью.

**Экспериментальная часть.** Эксперименты проводились на авторском электродуговом реакторе, в котором к источнику постоянного тока подключались графитовые электроды, выполненные в виде стержней. Исходная смесь порошков молибдена, графита и меламина в соотношении  $\text{Mo}:\text{C}:\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6 = 2:1:1$  помещалась на дно графитового тигля, в полости которого поджигался дуговой разряд в течение  $\sim 10$  секунд при силе тока 200 А. Эксперименты отличались расстоянием от зоны иницирования разряда до места расположения исходных реагентов: 9, 14 и 19 мм. Полученный порошок был собран со стенок тигля, измельчен и проанализирован на рентгеновском дифрактометре марки Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}\alpha$  излучение,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), точность определения положения дифракционных максимумов не хуже  $\pm 0,04^\circ$  в диапазоне  $25-45^\circ$ .

**Результаты.** В синтезированных образцах были выявлены следующие фазы карбида молибдена:  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ , а также исходные фазы кубического молибдена и графита. Качественный рентгенофазовый анализ проводился по базе структурных данных PDF4+, количественный рентгенофазовый анализ с использованием программы «PowderCell 2.4». Результаты рентгеноструктурного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Данные структурно-фазового анализа

Фаза	Эксперимент	H, мм	Содержание, об. %	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	Параметры решетки, Å	
						эксперимент	по данным PDF4+
$\text{Mo}_2\text{C}$	1	9	6,9	8,75	6,709	$a = 4,835$ $b = 6,114$ $c = 5,113$	$a = 4,757$ $b = 6,016$ $c = 5,212$  (ICDD № 04-016-3695)
	2	14	14,3	24,65	1,786	$a = 4,741$ $b = 6,003$ $c = 5,192$	
	3	19	13,5	44,52	2,036	$a = 4,731$ $b = 5,975$ $c = 5,171$	
$\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$	1	9	24,0	18,22	3,773	$a = 2,998$ $c = 14,674$	$a = 3,016$ $c = 14,64$  (ICDD № 04-006-2272)
	2	14	46,2	19,26	4,693	$a = 2,999$ $c = 14,685$	
	3	19	44,9	32,78	5,795	$a = 2,997$ $c = 14,598$	
Mo	1	9	1,1	15,12	2,328	$a = 3,137$	$a = 3,149$  (ICDD № 01-077-8340)
	2	14	5,4	21,65	1,705	$a = 3,137$	
	3	19	14,1	44,78	0,731	$a = 3,128$	
gC	1	9	64,8	9,07	6,932	$a = 2,463$ $c = 6,820$	$a = 2,469$ $c = 6,866$  (ICDD № 04-015-2407)
	2	14	34,1	8,92	6,982	$a = 2,461$ $c = 6,849$	
	3	19	27,5	8,90	6,936	$a = 2,447$ $c = 6,805$	

Как можно заметить из таблицы 1, размер областей когерентного рассеивания (ОКР) кристаллических фаз составляет менее 100 нм, что косвенно может говорить о нанодисперсности данного продукта. Незначительные отличия параметров решётки идентифицированных фаз от эталонных значений могут быть связаны с неравновесностью и особенностями процесса электродугового синтеза и

кристаллизации, которые могли привести к искажениям решетки. Также свой вклад может вносить инструментальная погрешность рентгеновского дифрактометра. Стоит отметить, что оценка количественного содержания фаз в продукте, полученная в программе «PowderCell 2.4», является приближенной ввиду погрешностей расчета. Тем не менее, можно проследить явную зависимость: при увеличении расстояния от зоны инициирования разряда до места расположения исходных реагентов с 9 до 19 мм наблюдается увеличение содержания доли исходного молибдена за счет снижения температуры плазменного воздействия. При минимальном расстоянии в 9 мм заметна максимальная доля графита в продукте, что скорее всего связано с попаданием излишек углерода из-за электрической эрозии графитовых электродов; с увеличением расстояния его доля снижается. Исходя из этого, оптимальным расстоянием следует считать  $H = 14$  мм, т.к. количество искомой орторомбической фазы карбида молибдена выше, чем при других расстояниях.

**Закключение.** Таким образом, в данной работе приведены результаты синтеза материалов системы молибден-углерод-азот безвакуумным электродуговым методом. По данным рентгеновской дифрактометрии установлены следующие фазы карбида молибдена:  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ , а также исходные фазы кубического молибдена и графита. Подобраны оптимальные параметры синтеза с целью получения нанодисперсного материала, который согласно литературным данным может быть применен в качестве электрокатализатора.

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90088.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tesakova, M.V., Parfenyuk, V.I. Effect of the anode material on the composition and dimensional characteristics of the nano-sized copper-bearing powders produced by the electrochemical method // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2010. – Vol. 46(5). – P. 400–405.
2. Vasilevich, A.V., Baklanova, O.N., Lavrenov, A.V. Molybdenum Carbides: Synthesis and Application in Catalysis // Solid Fuel Chemistry. – 2020. – Vol. 54(6). – P. 354–361.
3. Ponomarev, D.V., Remnev, G.E., Sazonov, R.V., Kholodnaya, G.E. Pulse Plasma-Chemical Synthesis of Ultradispersed Powders of Titanium and Silicon Oxide // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2013. – Vol. 41(10). – P. 2908–2912.
4. Vassilyeva, Y.Z., Butenko, D.S., Li, S., Han, W., Pak, A.Y. Synthesis of molybdenum carbide catalyst by DC arc plasma in ambient air for hydrogen evolution // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 254. – P. 123509.
5. Wei, H., Xi, Q., Chen, X., Guo, D., Ding, F., Yang, Z., Wang, S., Li, J., Huang, S. Molybdenum Carbide Nanoparticles Coated into the Graphene Wrapping N-Doped Porous Carbon Microspheres for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Both in Acidic and Alkaline Media // Advances Science. – 2018. – Vol. 5. – P. 170073.
6. Tang, Ch., Sun, Ao., Xu, Yu., Wu, Zh., Wang, D. High specific surface area  $\text{Mo}_2\text{C}$  nanoparticles as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 296. – P. 18–22.



УДК 538.915

### РОЛЬ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА В ОБРАЗОВАНИИ ФАЗ СИСТЕМЫ AL -Ti

И.О. Коробейников, Н.О. Солоницина, И.А.Рахманова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Ю.С. Саркисов

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [ir9039508837@yandex.ru](mailto:ir9039508837@yandex.ru)

### THE ROLE OF THE SIZE FACTOR IN THE FORMATION OF PHASES OF THE Al-Ti SYSTEM

I.O. Korobeynikov, N.O. Solonitsina, I.A. Rahmanova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.S. Sarkisov

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003

E-mail: [ir9039508837@yandex.ru](mailto:ir9039508837@yandex.ru)

**Abstract.** Any formation of alloys from pure components causes a change in the size of the atoms of the system. The article considers the role of the size factor in the formation of phases of the Al-Ti system. The alloys of this system are promising materials of a new generation, the so-called superalloys with high mechanical properties and are widely used in industry.

**Введение.** В ряду интерметаллических соединений переходных металлов одно из важных мест занимают сплавы на основе Ti-Al. Это связано с тем, что сплавы на основе Ti-Al являются перспективными материалами нового поколения, так называемые суперсплавы [1]. Они относятся к жаропрочным сплавам с низкой плотностью, высокими механическими свойствами и хорошими антикоррозионными свойствами. Эти материалы находят широкое применение в промышленности [2]. Поэтому необходим поиск общих кристаллохимических закономерностей в интерметаллических соединениях на основе кристаллогеометрического анализа. Факторы, влияющие на интервалы обнаруженных фаз в системе Ti-Al следующие. Это размерный фактор: атомы Ti имеют больший размер, чем атомы Al. С другой стороны, в сплавах с ГПУ структурой изменение параметра гексагональности  $c/a$  может быть причиной увеличения растворимости легирующего компонента в матрице.

**Экспериментальная часть.** Образование интерметаллических структур в многоатомных металлических системах часто происходит таким образом, что атомы разного размера упорядоченным образом располагаются по узлам кристаллической решетки. Согласно критериям Юм-Розери тип диаграмм состояния определяется от соотношения следующих параметров и факторов: размерных, электрохимических, кристаллографических и электронной концентрации [3-5].

Для качественного понимания особенностей реализации многообразных структурных модификаций в системе Ti-Al рассмотрим расположение соответствующих фаз со структурами  $L1_0$ ,  $D0_{19}$ ,  $D0_{22}$ ,  $D0_{23}$  и  $D0_{24}$  на статистических диаграммах от размерных параметров (рис. 1). Эти статистические диаграммы получены в результате анализа и обработки имеющихся в литературе данных о равновесных диаграммах бинарных металлических систем и о параметрах элементарных ячеек рассматриваемых структур [6]. На

представленных гистограммах приведены средние значения размерных факторов для всего набора рассматриваемых структур и конкретные значения для бинарных соединений Ti–Al.

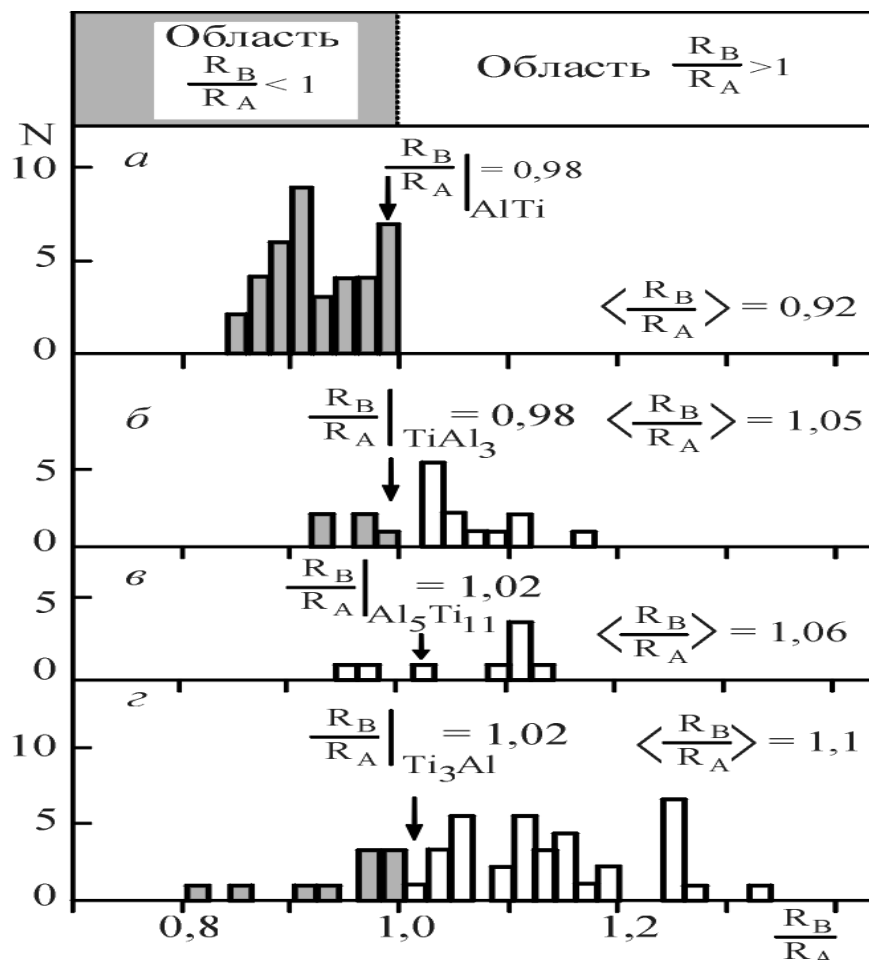


Рис.1. Распределения интерметаллических соединений со структурами  $L1_0$  (а),  $D0_{22}$  (б),  $D0_{23}$  (в) и  $D0_{19}$  (г) от отношения атомных радиусов элементов в бинарных соединениях составов  $AB$  и  $A_3B$

**Сверхструктура  $L1_0$**  образуется в области эквиатомного состава  $AB$  и может быть представлена традиционно в виде гранецентрированной решетки. Распределение сверхструктур  $L1_0$  от размерного фактора  $R_B/R_A$  занимает область значений от 0,85 до 1,0. То, что распределение числа фаз со структурой  $L1_0$  от  $R_B/R_A$  занимает область значений меньше 1 обусловлено тем, что сплавы имеют состав  $AB$  и элементы в сплаве равнозначны. На этом распределении хорошо просматривается минимум в области значений  $R_B/R_A = 0,94$  и два максимума в области значений 0,92 и 0,98. Положение фазы  $TiAl$  со значением размерного фактора  $R_B/R_A = 0,98$  приходится на край гистограммы, соответствующей ее максимальному значению (рис. 1а). По этим данным, можно констатировать, что фаза  $TiAl$  относится к числу стандартных фаз со сверхструктурой  $L1_0$  (рис. 1 а).

**Распределение фаз со структурой  $D0_{22}$**  (рис. 1б) от размерного фактора  $R_B/R_A$  в силу асимметрии состава  $A_3B$  не может быть представлено на участке от 0,5 до 1, как это имеет место для бинарных сплавов эквиатомного состава  $AB$  со структурой  $L1_0$ . Для интерметаллических соединений с  $D0_{22}$

распределение фаз от размерного фактора занимает участок от 0,92 до 1,18 (рис. 1 б). Причем наибольшее число соединений с  $D0_{22}$  структурой состава  $A_3B$  приходится на интервал значений  $R_B/R_A > 1$ , то есть, когда размеры атомов сорта В больше атомов сорта А. Размерный фактор интерметаллического соединения  $TiAl_3$  приходится на минимум на этой гистограмме. С другой стороны, наличие соединения  $TiAl_3$  с  $D0_{22}$  структурой надежно установлено и приведено в широко используемых в литературе диаграммах фазовых равновесий бинарной системы  $Ti-Al$ .

**Сверхструктура  $D0_{23}$**  является длиннопериодической со сложной тетрагональной ячейкой и обнаружена на небольшом числе бинарных сплавов. Видно, что на гистограмме количество соединений с  $D0_{23}$  структурой от размерного фактора - основная масса сплавов с составом  $A_3B$  и приходится на такие сплавы, у которых размеры атомов сорта В больше атомов сорта А (рис. 1в). В системе  $Ti-Al$  установлено, что модернизированной структурой  $D0_{23}$  обладают сплавы в области состава  $Ti_{11}Al_5$ . Размерный фактор сплавов в области состава  $Ti_5Al_{11}$  с  $D0'_{23}$  структурой на этой гистограмме приходится на такой интервал значений, где не существует других сплавов с такой структурой. Это позволяет сделать вывод, что наличие структуры  $D0'_{23}$  в сплавах  $Ti_5Al_{11}$  с таким размерным фактором не является чем-то особенным. Необходимо отметить, что в структуре  $D0_{23}$  существует два сорта узлов, в которых упорядоченным способом находятся атомы  $Ti$  и  $Al$ . В структуре  $D0'_{23}$  в бинарном сплаве существуют три сорта узлов: два сорта узлов только для атомов  $Ti$ ,  $Al$  и третий сорт узлов, в котором равновероятным образом могут располагаться как атомы  $Ti$ , так и атомы  $Al$ .

**Распределение фаз со структурой  $D0_{19}$** , имеющее гексагональную сингонию от размерного фактора  $R_B/R_A$  (рис. 1з) показывает, что сплавы с этой структурой могут существовать в широкой области значений от 0,8 до 1,35. Однако размерный фактор сплава  $Ti_3Al$  с  $D0_{19}$  структурой приходится на минимум на этой гистограмме

**Вывод.** Размерный фактор системы  $Ti-Al$  изменяется в широких пределах. Вероятно, на стабилизацию этих структур в системе  $Ti-Al$ , кроме размерного фактора, оказывает значительное влияние и электронный фактор [7].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Под ред. Симса Ч.Т. Пер. с англ. В 2-х книгах. – М.: Металлургия, 1995. – 890 с.
2. Lasalmonie A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines // Intermetallics. – 2006. – V. 14. – P. 1123-1129.
3. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. – М.: Мир, 1977. – Ч.1. – 420 с.
4. Козлов Э.В., Клопотов А.А., Солоницина Н.О., Тайлашев А.С., Дементьева М.Г. Размерная кристаллогеометрия бинарных интерметаллидов с  $L1_2$  структурой // Особенности структуры и свойств перспективных материалов. Томск: НТЛ, 2006. – С.151-166.
5. Юм-Розерн В., Рейнор Г. Структура металлов и их сплавов. – М.: Металлургиздат, 1959. – 391 с.
6. Pearson W.B. A handbook of lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys. - London. New York: Pergamon Press, 1958. – 1300 p.
7. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. – М.: Наука. – 1970. – 292 с.

УДК 535.015

**ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ НА ЛУЧЕВУЮ ПРОЧНОСТЬ  
ПРОСВЕТЛЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ**Е.В. Краев, И.С. Макогон

Научный руководитель: А.Г. Голубинский

РФЯЦ-ВНИИЭФ,

Россия, г. Саров, пр. Мира, 37, 607188

E-mail: [oefimova@otd13.vniief.ru](mailto: oefimova@otd13.vniief.ru)**INFLUENCE OF SUBSTRATE SURFACE CONDITION ON LIDT OF ANTIREFLECTION  
COATINGS**E.V. Kraev, I.S. Makogon

Scientific Supervisor: A.G. Golubinskiy

FSUE "RFNC-VNIIEF", Russia, Sarov, Mira pr., 37, 607188

E-mail: [oefimova@otd13.vniief.ru](mailto: oefimova@otd13.vniief.ru)

**Abstract.** The paper considers the dependence of LIDT of antireflection coatings on the state of the substrate surface and its roughness. The effect of the formation of micro-breakdowns on the surface of the samples, corresponding to the destruction of defects in antireflection coatings under laser radiation, is observed. The process of laser conditioning of antireflection coatings because of defect annealing is considered.

**Введение.** Использование просветляющих интерференционных оптических покрытий позволяет существенно снизить потери излучения в многокомпонентных оптических схемах. Подобные покрытия широко применяются в современном оптическом приборостроении. Особенно важным является применение данных покрытий в лазерных схемах. Просветляющее покрытие, рассчитанное и нанесенное для монохроматического лазерного излучения, позволяет снизить отражение от грани оптического элемента с 4% (для стекла марки К8) до менее 0,1%.

Однако, помимо спектральных свойств, к элементам с оптическими покрытиями, устанавливаемым в лазерную оптическую схему, предъявляются требования к лучевой прочности – способности оптическому элементу не изменять своих свойств при воздействии лазерного излучения. Особенно остро данный вопрос стоит при создании импульсных лазерных систем, при работе которых плотности мощности импульса достигают значений более 5 ГВт/см<sup>2</sup>. Поскольку лазерный пробой происходит на поверхности оптических элементов значительно раньше, чем в объеме, критически важным звеном оптического элемента является лучевая прочность оптического покрытия, наносимого на поверхность используемой подложки.

Известно [1], что при нанесении отражающих покрытий наибольшее значение уделяют возникающим дефектам в процессе роста покрытия, разрушение и удаление под действием импульсного лазерного излучения которых происходит значительно раньше, чем покрытия без дефектов. Для просветляющих покрытий, обладающих значительно меньшей толщиной, дефекты растущих интерференционных пленок не имеют решающего значения, т.к. размеры сформированных дефектов

зачастую меньше порогового значения, с которого регистрируются заметные разрушения, вызванные образованными в процессе роста пленки дефектами [2]. Таким образом, значительное влияние на лучевую прочность просветляющих покрытий оказывает состояние поверхности, на которую наносится просветляющее покрытие.

**Экспериментальная часть.** Для исследования вклада состояния поверхности подложки в лучевую прочность изделия используются образцы, изготовленные из стекла марки К8, оптические поверхности которых подготовлены: методом полировки (образец 1), глубокой шлифовки и полировки (далее-ГШП) (образец 2), травлением в плавиковой кислоте (образец 3) с изначальной подготовкой поверхности методом полировки, и с недостаточной полировкой (образец 4), имитирующей плохое качество обработки поверхности. Шероховатость образца 4  $R_z = 0,100$ , что превышает шероховатость образца 1  $R_z = 0,050$ , являющуюся стандартом при полировке поверхности, в среднем в два раза. Образцы очищаются от загрязнений и пыли с применением специальных салфеток и этилового спирта, затем загружаются в вакуумную камеру. В качестве исследуемого покрытия выбрано просветляющее двухслойное покрытие, состоящее из тонких пленок диоксида гафния и диоксида кремния общей толщиной около 300 нм. Нанесение просветляющего покрытия производится на все образцы одновременно. Контроль спектральных характеристик в процессе нанесения производится с помощью оптического монитора. Коэффициент отражения от грани после нанесения просветляющего покрытия для длины волны 1064 нм составил 0,12%. Измерение спектральных характеристик производилось с помощью спектрофотометра.

Для определения лучевой прочности используется лазер с длительностью импульса 3 нс и длиной волны 1064 нм. Область облучения наблюдается в режиме онлайн с помощью микроскопа и камеры. Для обнаружения образовавшихся дефектов после облучения используется диодный источник направленного света. Диаметр падающего пучка составляет 0,8 мм. Пучок является одномодовым с гауссовым распределением энергии. Определение лучевой прочности производится по методике 1-на-1 и n-на-1 согласно ГОСТ Р 58370-2019.

**Результаты.** В ходе проверки лучевой прочности образцов замечено, что необратимые изменения покрытий при воздействии лазерного излучения изначально возникают в виде микроразрушений с характерным размером 1-2 мкм. Статистические данные по пороговой плотности энергии микроразрушений представлены в таблице 1 при исследовании по методике 1-на-1.

Таблица 1

Пороговые плотности энергии полученных образцов

Образец №	Подготовка поверхности	Пороговая плотность энергии по методике 1-на-1, Дж/см <sup>2</sup>	Пороговая плотность энергии по методике n-на-1, Дж/см <sup>2</sup>	
			Возникновение микроразрушений	Удаление покрытия с образованием плазмы
1	Полировка	0,85	16,7	34,6
2	ГШП	1,2	23,2	44,9
3	Полировка с травлением HF	1,9	26,1	53,4
4	Имитация плохой полировки	Менее 0,1	-	-

Порог плотности энергии, при котором возникают микроразрушения, значительно ниже пороговой плотности энергии, соответствующей катастрофическому разрушению оптического покрытия,

сопровождающемуся удалением материала с поверхности подложки. При проведении измерений по методике н-на-1 был замечен эффект лазерного упрочнения покрытия, приводящий к заметному увеличению пороговой плотности энергии, при которой образуются первые микропробои на поверхности образца. Также замечено, что микропробои не всегда возникают в центральной области пучка, соответствующей наибольшей энергии с учетом гаусового распределения, а могут возникнуть на периферии пучка.

**Заключение.** Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что механизм разрушения образующихся дефектов оптического покрытия вносит огромный вклад в лучевую прочность оптического элемента. Пороговая плотность энергии, при которой разрушаются дефекты, может быть более чем в 30 раз ниже плотности энергии, соответствующей катастрофическому разрушению оптического покрытия, сопровождающееся ожогом и удалением материала с образованием плазмы. Одновременно с этим замечен эффект лазерной закалки оптических покрытий, при котором происходит постепенный отжиг образованных дефектов, за счет чего пороговая плотность энергии образования микропробоев значительно возрастает.

Состояние поверхности подложки до нанесения оптического просветляющего покрытия оказывает большое значение на пороговую плотность энергии лазерного излучения. Полученный результат мы связываем с тем, что при тонкослойных покрытиях, которым является просветляющее покрытие, дефекты образуются на неровностях подложки. Также следует отметить, что несмотря на одинаковую шероховатость образцов 1 и 2, образец 2, изготовленный методом ГШП, имеет более высокие пороговые значения плотности энергии. Это связано с тем, что при изготовлении образцов по технологии ГШП помимо полировки поверхности производится удаление трещиноватого слоя. Подобный эффект наблюдается и при химическом травлении поверхности подложки, реализованном на образце 3. Следует отметить, что средняя шероховатость образца 3 после травления, по сравнению с образцами 1 и 2, была в 2 раза ниже. С помощью химического травления острые грани механически обработанной поверхности сглаживаются, снижается высота выступающих пиков, что положительно сказывается на формировании покрытия на поверхности образца. Образец 4, имеющий значительные механические дефекты поверхности после обработки, после осаждения просветляющего покрытия имел большое количество дефектов с низкой стойкостью к лазерному излучению. По причине низкой стойкости к лазерному излучению, образец 4 не поддавался эффекту лазерного отжига.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guenther K.H. Nodular defects in dielectric multilayers and thick single layers // *Applied optics*. – 1981. – Vol. 20., №6. – P.1034-1038.
2. Wei C., Yi K., Fan Z., Shao J. Influence of composition and seed dimension on the structure and laser damage of nodular defects in  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  high reflectors // *Applied optics*. – 2012. – Vol. 51., №28. – P. 6781-6788.



УДК 536.468

**ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ЛЕСНЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ НА ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРОЛИЗА И ОКИСЛЕНИЯ**

С.С. Кропотова

Научный руководитель: д.ф.-м.н. П.А. Стрижак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [SkralinovaS@yandex.ru](mailto:SkralinovaS@yandex.ru)

**INFLUENCE OF PROPERTIES OF FOREST COMBUSTIBLE MATERIALS ON THERMOKINETIC  
CHARACTERISTICS OF PYROLYSIS AND OXIDATION**

S.S. Kropotova

Scientific Supervisor: Phd. P.A. Strizhak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [SkralinovaS@yandex.ru](mailto:SkralinovaS@yandex.ru)

**Abstract.** *Experimental studies of thermokinetic characteristics of pyrolysis and oxidation of forest combustible materials (pine needles), taking into account the influence of particle size (60 – 140  $\mu\text{m}$ ) and density (206 – 955  $\text{kg/m}^3$ ) of forest fuel were made. According to the results of measurements, the activation energy of needles pyrolysis is within the range of 22,8 – 113,8 kJ/mol, and that of oxidation corresponds to 134,7 – 211 kJ/mol. The kinetic parameters obtained for needles in this work can be used to simulate the thermal decomposition of needles and its oxidation during the forest fires.*

**Введение.** В связи с тем, что пиролиз является неотъемлемой составляющей процесса горения лесных материалов, целесообразным является его изучение с целью разработки математических моделей, необходимых для развития технологий подавления пламенного горения и тления [1, 2] при эффективной борьбе с пожарами. Цель настоящей работы – экспериментальное определение диапазонов значений основных термокинетических характеристик пиролиза и окисления типичных лесных горючих материалов и анализ их зависимостей от плотности навески и размеров частиц. В первом приближении целесообразно выполнить соответствующий анализ на примере хвои, так как этот вид ЛГМ принято считать наиболее пожароопасным.

**Материалы и методы исследований.** Для экспериментального определения термокинетических параметров хвои использовался синхронный термоанализатор «NETZSCH STA 449F3» (аналогично с опытами [3]). Подготовка образцов заключалась в предварительном измельчении компонентов на быстроходной роторной мельнице «Pulverisette 14». Размеры частиц составляли 60, 100, 150 мкм, насыпная плотность 206  $\text{кг/м}^3$ . Для исследования влияния плотности порошок ЛГМ спрессовывался под разным давлением (плотность составила 736  $\text{кг/м}^3$  и 955  $\text{кг/м}^3$ ). Абсолютная погрешность измерения плотности не превысила 1 %. Термический анализ проводился в следующих условиях: температура нагрева 27 – 997 °С со скоростью 10 °С/мин в среде аргона и кислорода с расходом газа 100 мл/мин.

Кинетические параметры пиролиза (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) вычислялись по методике [4].

**Результаты.** На рис. 1 представлены полученные термогравиметрические кривые в инертной среде для образцов хвои при варьировании размера частиц и плотности ЛГМ. Видно, что размер частиц влияет на скорость реакции. Заметны различия в значениях изменения массы и скорости потери массы. Пик скорости потери массы соответствует температуре  $T = 351\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На рис. 1 также видно, что скорость потери массы увеличивается с ростом размера частиц (такие же результаты получены в [3-5]). При этом ширина и положение температурных интервалов практически не отличается. На рис. 1б можно видеть смещение пика скорости потери массы в сторону более высоких температур при повышении плотности образца. Из рисунка также видно, что для плотностей  $736\text{ кг/м}^3$  и  $955\text{ кг/м}^3$  термогравиметрические кривые накладываются друг на друга и пик скорости потери массы совпадает, в то время как для плотности  $206\text{ кг/м}^3$  установлено достаточно резкое увеличение максимума скорости потери массы.

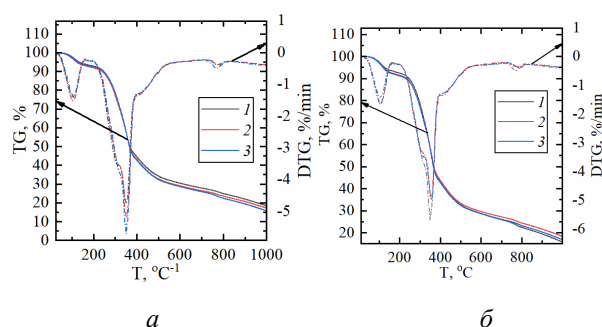


Рис. 1. Термогравиметрические кривые потери массы (TG) и скорости потери массы (DTG) в инертной среде при варьировании размера частиц (а) (1 – 60 мкм; 2 – 100 мкм; 3 – 140 мкм) и плотности таблетированного образца (б) (1 –  $206\text{ кг/м}^3$ ; 2 –  $736\text{ кг/м}^3$ ; 3 –  $955\text{ кг/м}^3$ )

Из таблицы 1 и 2 видно, что чем больше размер частиц, тем выше значения энергии активации  $E$  и предэкспоненциального множителя  $k$ . Это, вероятно, может быть связано с тем, что при увеличении размера частиц интенсивность процесса их взаимодействия с окислителем (кислородом) снижается, что препятствует раннему началу разложения. Также видно (таблица 1,2), что при увеличении плотности образца от  $206\text{ кг/м}^3$  до  $955\text{ кг/м}^3$  энергия активации достаточно значительно уменьшается на первом и третьем участках. Установлено, что для первого участка энергия активации увеличена для частиц наименьшего размера. Можно предположить, что это связано с агломерацией частиц такого размера в данном диапазоне температур, что, в свою очередь, увеличивает энергию активации.

Таблица 1

Термокинетические характеристики пиролиза хвои в инертной среде

Варьирование размера частиц ЛГМ						
Размер частиц, мкм (плотность образца $206\text{ кг/м}^3$ )	$E_1$ , кДж/моль	$k_1$ , 1/с	$E_2$ , кДж/моль	$k_2$ , 1/с	$E_3$ , кДж/моль	$k_3$ , 1/с
	Участок 1 ( $450 - 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ )		Участок 2 ( $540 - 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ )		Участок 3 ( $650 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	
60	113,8	$8,12 \cdot 10^{10}$	82,93	$4,12 \cdot 10^6$	38,5	$1,154 \cdot 10$
100	107,1	$1,15 \cdot 10^{10}$	85,06	$5,21 \cdot 10^6$	44,22	$2,28 \cdot 10^2$
140	108,3	$1,125 \cdot 10^{10}$	103	$1,73 \cdot 10^8$	50,08	$6,25 \cdot 10^2$
Варьирование плотности таблетированного образца ЛГМ						
Плотность образца, $\text{кг/м}^3$ (размер частиц)	$E_1$ , кДж/моль	$k_1$ , 1/с	$E_2$ , кДж/моль	$k_2$ , 1/с	$E_3$ , кДж/моль	$k_3$ , 1/с

около 140 мкм)						
206	108,3	$1,125 \cdot 10^{10}$	103	$1,73 \cdot 10^8$	50,08	$6,25 \cdot 10^2$
736	88,66	$1,18 \cdot 10^8$	106,7	$3,25 \cdot 10^8$	22,85	5,26
955	81,62	$9,5 \cdot 10^7$	98,49	$6,75 \cdot 10^7$	29,9	16,05

Таблица 2

Термокинетические характеристики процесса окисления хвои (450 – 900 °C)

Варьирование размера частиц ЛГМ		
Размер частиц, мкм (плотность образца 206 кг/м <sup>3</sup> )	$E$ , кДж/моль	$k$ , 1/с
60	197,2	$1,02 \cdot 10^{13}$
100	134,7	$6,26 \cdot 10^8$
140	183,8	$2,11 \cdot 10^8$
Варьирование плотности таблетированного образца ЛГМ		
Плотность образца, кг/м <sup>3</sup> (размер частиц около 140 мкм)	$E$ , кДж/моль	$k$ , 1/с
206	183,8	$2,11 \cdot 10^8$
736	211	$2,14 \cdot 10^{14}$
955	185,2	$5,6 \cdot 10^{12}$

**Закключение.** Кинетические параметры, полученные для хвои в данной работе, могут быть использованы для моделирования термического разложения хвои и ее окисления при распространении лесных пожаров, а также при определении эффективных условий локализации и подавления этих процессов.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект 18-19-00056).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cancellieri D., Leroy-Cancellieri V., Silvani X., Morandini F. New experimental diagnostics in combustion of forest fuels: Microscale appreciation for a macroscale approach // Natural Hazards and Earth System Sciences. – 2018. – V. 18., No. 7. – P. 1957–1968.
2. Bartoli P., Simeoni A., Biteau H., Torero J. L., Santoni P. A. Determination of the main parameters influencing forest fuel combustion dynamics // Fire Safety Journal. – 2011. – V. 46., No. 1-2. – P. 27–33.
3. Жданова А.О., Крапинова С.С., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. Теплофизические и термокинетические характеристики лесных горючих материалов // Инженерно-физический журнал. – 2019. – Т. 92., №5. – С. 2395–2403.
4. Woo Park J., Cheon Oh S., Pyeong Lee H., Taik Kim H., Ok Yoo, K. A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method // Polymer Degradation and Stability. – 2000. – V. 67., No. 3. – P. 535–540.
5. Chouchene A., Jeguirim M., Khiari B., Zagrouba F., and Trouvé G. Thermal Degradation of Olive Solid Waste: Influence of Particle Size and Oxygen Concentration // Resources Conservation and Recycling. – 2010. – V. 54., No. 5. – P. 271-277.

УДК 539.422.52

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
 $Ti_3Al(Si)C_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ  
ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ**Д.Г. Кроткевич

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Е.Б. Кашкаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [dgk7@tpu.ru](mailto:dgk7@tpu.ru)**HIGH-TEMPERATURE MECHANICAL TESTS OF  $Ti_3Al(Si)C_2$ -BASED COMPOSITES OBTAINED  
BY SPARK PLASMA SINTERING OF PRECERAMIC PAPERS**D.G. Krotkevich

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Cand. Sc. E.B. Kashkarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [dgk7@tpu.ru](mailto:dgk7@tpu.ru)

**Abstract.** In this work the flexural strength of  $Ti_3Al(Si)C_2$  – based composites was measured at room temperature, 800 and 1000 °C. Preceramic paper – derived composite sintered at 1150°C and 50 MPa demonstrates the flexural strength over 900 MPa at room temperature. The flexural strength of composites decreased from 700 and 620 MPa with increasing testing temperature from 800 and 1000 °C, respectively. Moreover, the composites demonstrate plastic deformation at 1000 °C, which results in anomalous displacement of sample under mechanical load.

**Введение.** МАХ-фазы, представляют собой наноламинатные структуры с общей химической формулой вида  $M_{n+1}AX_n$ , где n изменяется от 1 до 3, М – переходный металл, А – элемент группы А, Х – углерод или азот. Ввиду сочетания в себе свойств керамики и металла, композиты на основе МАХ-фаз обладают высокой термической и коррозионной стойкостью, низкой плотностью. При этом они легко поддаются механической обработке, обладают высокой электро- и теплопроводностью, высокими механическими свойствами [1]. Это делает их перспективными материалами для использования в средах с высокими механическими и термическими нагрузками. Для материалов на основе чистых МАХ-фаз при высоких температурах (~1000 °C для  $Ti_3AlC_2$ ) характерно изменение механизма разрушения с хрупкого на вязкий, с одновременным понижением прочности на ~50% [2]. В работе [3] было показано, что композиты, синтезированные из прекерамических бумаг [4], могут иметь предел прочности более 900 МПа. Однако, до настоящего момента не были проведены высокотемпературные испытания данных композитов. Таким образом, целью данной работы является анализ механических свойств при высокотемпературных испытаниях композитов, полученных методом искрового плазменного спекания (ИПС) из прекерамических бумаг с порошковым наполнителем  $Ti_3Al_{0,75}Si_{0,25}C_2$  и  $Al_2O_3$ .

**Экспериментальная часть.** Образцы керамических композитов на основе  $Ti_3Al(Si)C_2$  диаметром 20 мм были получены методом ИПС на установке Advanced Technology SPS 10-4 из прекерамической бумаги с долей порошкового наполнителя 90 масс. % (87%  $Ti_3Al_{0,75}Si_{0,25}C_2$ , 3%  $Al_2O_3$ ). Спекание

проводилось при температуре 1150 °С и давлении 50 МПа. Кристаллическая структура и фазовый состав были проанализированы методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK $\alpha$  излучение). Морфология поверхности разрушения была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN Vega 3. Механические испытания на изгиб при комнатной температуре, 800 °С и 1000 °С были проведены на испытательной машине Walter&Bai AG LFM-125. Для проведения испытаний была использована специально разработанная оснастка, позволяющая проводить испытания на изгиб образцов толщиной 1 мм и диаметром 8 мм. При расчете прочности на изгиб было использовано следующее эмпирическое выражение [5]:

$$\sigma = \frac{F}{t^2} \left\{ (1 + \nu) \left[ 0.485 \ln \left( \frac{R_d}{t} \right) + 0.52 \right] + 0.48 \right\}$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $F$  – нагрузка на образец,  $t$  – толщина образца,  $R_d$  – радиус образца.

**Результаты.** На рис. 1 представлены дифрактограммы исходной прекерамической бумаги и композита, спеченного при температуре 1150 °С и давлении 50 МПа. Полученные композиты представляют собой многофазную систему в составе которой присутствует ~85 об. %  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ , ~10 об. %  $\text{TiC}$ , ~5 об. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На дифрактограмме, которая соответствует исходной прекерамической бумаге можно заметить присутствие рефлексов от органических компонентов бумаги. Однако, после спекания, данных рефлексов не наблюдается, что указывает на полное термическое разложение органических компонентов. В процессе разложения образуется дополнительный углерод, что в совокупности с особенностями метода ИПС приводит к частичному разложению МАХ-фазы и образованию  $\text{TiC}$ .

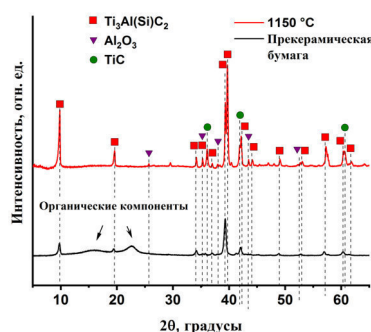


Рис. 1. Дифрактограмма исходной прекерамической бумаги и композита на основе  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ , спеченного при температуре 1150 °С и давлении 50 МПа

Полученные композиты имеют предел прочности на изгиб равный 940 МПа (Рис. 2а). Такие высокие значения могут быть объяснены присутствием упрочняющих фаз  $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и частичным замещением атомов  $\text{Al}$  атомами  $\text{Si}$  в А слоях МАХ-фазы. На рис. 2б представлено СЭМ изображение поверхности разрушения образца при 25 °С, из которого отчетливо видна ламеллярная структура МАХ-фазы  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ . Также можно заметить характерные для материалов на основе МАХ-фаз механизмы разрушения, такие как расслоение и вытягивание ламелей. При повышении температуры испытаний до 800 °С можно заметить изменение угла наклона деформационной кривой (Рис. 2а), что свидетельствует об изменении упругих свойств композита. При этом характер разрушения композита остался хрупкий, а его предел прочности составил 700 МПа (снижение на 25%). При увеличении температуры испытаний до 1000 °С, предел прочности снизился до 620 МПа, при этом произошло образование трещин без

разрушения образца (Рис. 2в). При дальнейшем перемещении происходит раскрытие трещин, и деформационная кривая выходит на плато при напряжении 600 МПа. На Рисунке 2г изображена поверхность разрушения при 1000 °С, как видно поверхность имеет развитую и грубую морфологию, что может свидетельствовать о частично вязком механизме разрушения.

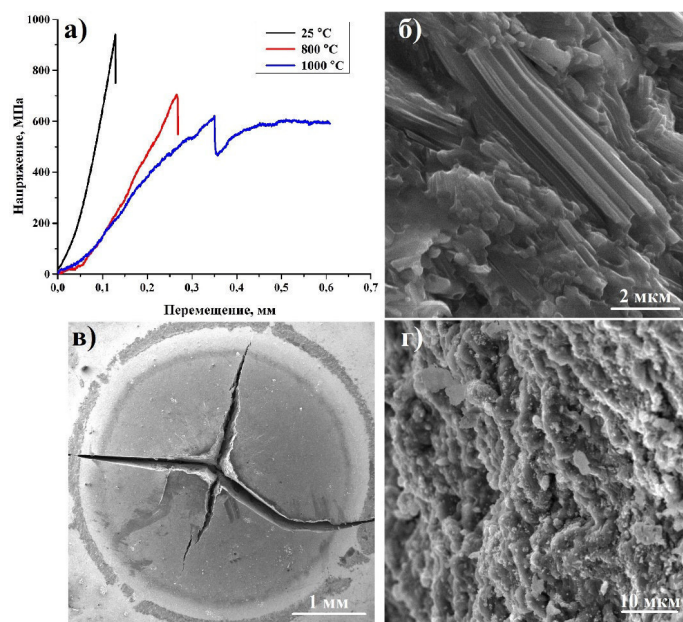


Рис. 2. Диаграмма деформирования для высокотемпературных испытаний (а), СЭМ изображения поверхности разрушения после испытаний при температурах 25 °С (б) и 1000 °С (в, г)

**Закключение.** По результатам данной работы можно заключить, что при высокотемпературных испытаниях композитов на основе  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  происходит понижение предела прочности на изгиб. Так при температуре испытаний 800 °С предел прочности снизился на 25% по сравнению с комнатной температурой и составил 700 МПа. При достижении температуры испытания 1000 °С наблюдался переход от хрупкого механизма разрушения к частично вязкому и снижению предела прочности на изгиб на 35% (620 МПа).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-19-00192.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Z. et al. On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V.41. – P. 3851-3878.
2. Tzenov N.V., Barsoum M.W. Synthesis and characterization of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – V. 83., №. 4. – P. 825-832.
3. Krotkevich D.G. et al. Preceramic paper-derived  $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ -based composites obtained by spark plasma sintering // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – Iss. 9. – P. 12221-12227.
4. Dermeik B. et al. Highly filled papers, on their manufacturing, processing, and applications // Advanced Engineering Materials. – 2019. – V. 21., №. 6. – P. 1900180.
5. Börger A., Supancic P., Danzer R. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – V. 22., №. 9-10. – P. 1425-1436.



УДК 539.25:539.26:539.382.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО  
СПЛАВЛЕНИЯ**

М.А. Кругляков

Научный руководитель: к.т.н. Е.Н. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [Kruglyakov97@tpu.ru](mailto:Kruglyakov97@tpu.ru)

**STUDY OF STRUCTURAL-PHASE STATE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM  
Ti-6Al-4V ALLOY, OBTAINED BY ELECTRON-BEAM MELTING**

M.A. Kruglyakov

Scientific Supervisor: Ph.D., E.N. Stepanova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Email: [Kruglyakov97@tpu.ru](mailto:Kruglyakov97@tpu.ru)

**Abstract.** Titanium Ti-6Al-4V alloy is analyzed. The alloy has increased strength characteristics due to the prevailing volume fraction of the  $\alpha$ -phase. Values of yield strength and ultimate strength of the EBM sample are 1.8 and 1.14 times higher than that of the sample obtained by the traditional method. The value of deformation to failure of the EBM sample is 2.4 times lower than that of the sample obtained by the traditional method.

**Введение.** Титановые сплавы – металлические соединения, содержащие кроме титана другие металлы и прочие химические элементы. Преимуществами сплавов на основе титана являются: повышенная коррозионная стойкость, удельная прочность, а также высокая жаропрочность при эксплуатации деталей. Следует отметить, что титану и его сплавам характерен ряд не менее полезных свойств: долговечность, гибкость и пластичность. Необходимость производства сплавов на основе титана привела к стремительному развитию промышленности по изготовлению данных материалов. Кроме того, начали появляться новые методы производства сложных конструкционных материалов, позволяющие снизить стоимость получения необходимых соединений. Аддитивное производство – один из таких методов, включающий в себя несколько методик, одной из которых является электронно-лучевое сплавление (ЭЛС). Широкая область применения метода обусловлена возможностью создания изделий с градиентными свойствами. ЭЛС предоставляет возможность изготовления деталей с высокой точностью, сложными внутренней структурой и внешней формой с возможностью внесения коррективов в процессе печати [1]. Целью данной работы являлось исследование структурно-фазового состояния и механических свойств сплава Ti-6Al-4V, полученного методом ЭЛС.

**Материал и методы исследования.** В качестве исходного материала был использован сплав Ti-6Al-4V, предварительно полученный методом ЭЛС. Подготовка образца к исследованиям производилась путем шлифования при использовании наждачной бумаги с различным размером зерна. Микроструктуру сплава анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM 515. Рентгеноструктурный анализ (РСА) был произведен с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 7000.

Испытания на растяжение производилось на растяжной машине ПВ-2013М.

**Результаты и их обсуждение.** По результатам сканирующей электронной микроскопии структура образцов, изготовленных методом ЭЛС, характеризуется наличием относительно крупных исходных  $\beta$ -зерен (размер которых варьируется от 40 до 100 мкм), внутренний объем которых представлен  $\alpha$ -пластинами с толщиной 0,5 мкм, объединенными в колонии.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в исходном состоянии сплав Ti-6Al-4V является двухфазным и содержит  $\alpha$  и  $\beta$  фазы титана. На рис. 1 представлен фрагмент дифрактограммы исходного образца сплава Ti-6Al-4V.

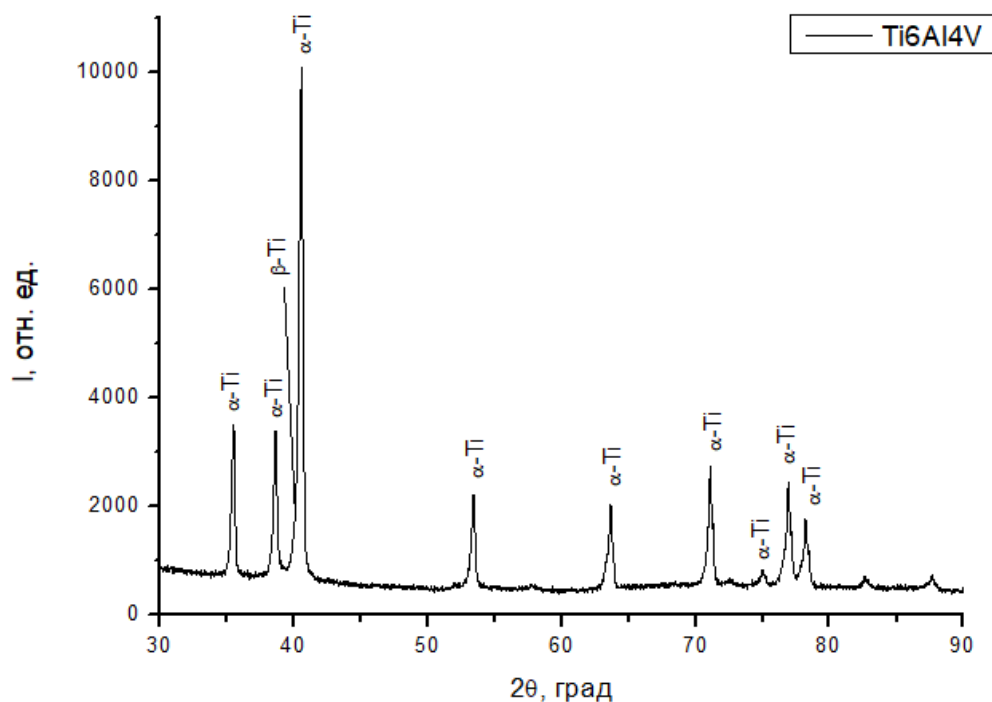


Рис. 1. Участок дифрактограммы исходного образца из сплава Ti-6Al-4V

Рассчитанные значения параметров решетки и объемных долей фаз сплава Ti-6Al-4V представлены в таблице 1.

Таблица 1

Значения параметров решетки и фазовый состав сплава Ti-6Al-4V

Значения параметров решетки исходного сплава Ti-6Al-4V			Фазовый состав, об. %
$a_\alpha$	$c_\alpha$	$a_\beta$	91,22 об.% $\alpha$ + 8,78 об. % $\beta$
2,9231	4,6627	3,1938	

Полученные значения отличаются от табличных для  $\alpha$  титана ( $a = 2,9250$ ,  $C = 4,8660$ ) и  $\beta$  титана ( $a = 3,2830$ ) в связи с наличием легирующих элементов в сплаве. Соотношение объемных долей в фазовом составе материала говорит о повышенных прочностных характеристиках при более низких показателях пластичности за счет преобладающей в сплаве  $\alpha$ -фазы.

Испытания на одноосное растяжение показали, что предел текучести, предел прочности и величина деформации до разрушения образцов титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом ЭЛС, составляют 1075 МПа, 1132 МПа и 5%, соответственно. Используя в качестве сравнения данные работы [2], в которой были исследованы механические свойства титанового сплава Ti-6Al-4V, полученного традиционными

методами, был проведен анализ механических свойств образцов титанового сплава, полученных разными методами. В работе [2] образец имел предел текучести, сопоставимый с 600 МПа, и предел прочности, равный 905 МПа. Величина деформации до разрушения составляла 12%. Кривые растяжения исследуемого образца и образца, полученного без использования аддитивных технологий, представлены на рис. 2.

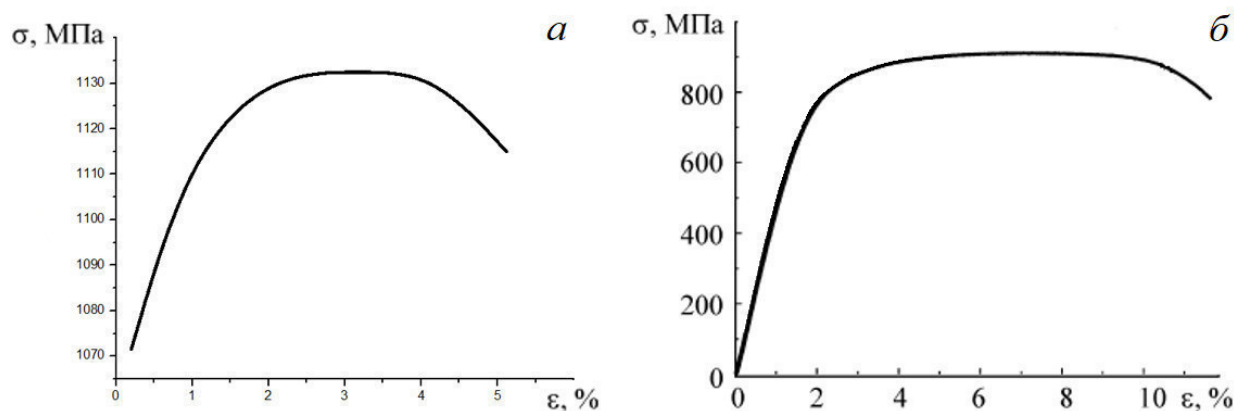


Рис.2 Кривые деформации-разрушение сплава Ti-6Al-4V: образец, полученный методом ЭЛС (а), образец, полученный без использования аддитивных технологий (б) [2]

На основе сравнительного анализа можно сделать вывод о том, что пределы упругости и прочности имеют большие значения для образца, полученного методом ЭЛС, приблизительно 1,8 и 1,14, соответственно, при меньшей величине деформации до разрушения приблизительно в 2,4 раза по сравнению с образцом, полученным без использования аддитивных технологий.

**Выводы.** В ходе работы было изучено структурно-фазовое состояние и механические свойства титанового сплава Ti-6Al-4V, полученного методом ЭЛС. Были рассчитаны значения параметров решетки и объемные доли фаз сплава. За счет преобладающей в сплаве  $\alpha$ -фазы сплав имеет повышенные прочностные характеристики. В результате сравнительного анализа было определено, что пределы упругости и прочности имеют большие значения для образца, полученного методом ЭЛС, приблизительно 1,8 и 1,14, соответственно, при меньшей величине деформации до разрушения приблизительно в 2,4 раза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szymczyk-Ziolkowska P., Hoppe V., Rusinska M., Gasiorek J., Ziolkowski G., Dydak K., Czajkowska J., Junka A. The Impact of EBM-Manufactured Ti6Al4V ELI Alloy Surface Modifications on Cytotoxicity toward Eukaryotic Cells and Microbial Biofilm Formation // Materials Science and Engineering A. – 2020. – Vol. 13. – P. 2822. doi:10.3390/ma13122822.
2. Панин А.В., Казаченок М.С., Первалова О.Б., Синякова Е.А., Крюковский К.В., Мартынов С.А. Многоуровневые механизмы деформационного поведения технического титана и сплава Ti-6Al-4V, подвергнутых обработке высокочастотными электронными пучками // Физическая мезомеханика. – 2018. – Т.21., № 4. – С. 45-46.

УДК 535.338.4

## КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ СИЛАНА В РАЙОНЕ

ПОЛОСЫ  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ )А.В. Кузнецов

Научный руководитель: профессор О.В. Громова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [avk93@tpu.ru](mailto:avk93@tpu.ru)

## VIBRATIONAL-ROTATIONAL STRUCTURE OF THE SILANE MOLECULE IN

THE BAND OF  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ )A.V. Kuznetsov

Scientific Supervisor: Prof. O.V. Gromova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [avk93@tpu.ru](mailto:avk93@tpu.ru)

**Abstract.** In recent years, extensive theoretical studies have been carried out on the silane molecule, namely their vibrational-rotational structure. In this work, we continue our research series and focus on the  $^{28}\text{SiD}_4$  isotopologue. The IR-spectrum of the silane molecule was recorded in the range 1250-1450  $\text{cm}^{-1}$  (pentad region) on Bruker IFS 120HR Fourier interferometer. The P, Q, and R branches with  $J^{\text{max}}$  up to 17 were assigned, and spectroscopic constants of the  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ ) band were derived for  $^{28}\text{SiD}_4$ . As a result, a set of spectroscopic parameters was obtained which describe the vibrational-rotational structure of the silane molecule close to the experimental uncertainties.

**Введение.** Молекула силана и ее дейтерированные изотопологи привлекли к себе большое внимание из-за их спектроскопических и полупроводниковых свойств [1], не говоря уже об их потенциально ценных практических применениях в промышленности (особенно в микроэлектронике) [2] и астрофизике. Изучая колебательно-вращательные ИК-спектры силана, можно получить важную информацию об их вращательных и колебательных уровнях энергий. Знание этих уровней энергий дает возможность оценить структурные постоянные, внутримолекулярное силовое поле, межмолекулярный потенциал и так далее. Подобного рода информация важна при решении многочисленных задач астрофизики, физической химии, атмосферной оптики и многих других областей науки. Однако для полноты картины, а именно для корректного построения потенциальной функции, важны спектроскопические данные не только для молекулы  $\text{SiH}_4$ , но также и для ее различных дейтерированных изотопологов. Поэтому в настоящей работе был проведен анализ спектра молекулы  $^{28}\text{SiD}_4$  в районе пентады (1250-1450  $\text{cm}^{-1}$ ), где расположены две «разрешенные» по симметрии полосы –  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ ) и  $2\nu_4$  ( $F_2$ ), а также пять «запрещенных» по симметрии полос –  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_1$ ),  $2\nu_2$  ( $A_1$ ),  $2\nu_2$  ( $E$ ),  $2\nu_4$  ( $A_1$ ) и  $2\nu_4$  ( $E$ ). В данной работе акцент был сделан на анализе «разрешенной» по симметрии полосы –  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ ).

**Экспериментальная часть.** Образец моно-силана был приобретен в компании промышленных газов Linde AG и имеет химическую чистоту выше 99,9%. Спектр молекулы силана (Рис. 1) был зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120HR в Техническом Университете Брауншвейга (Германия). Для регистрации спектра была использована многоходовая ячейка Уайта из нержавеющей стали с длиной основания 1 метр. Температура ячейки непрерывно контролировалась и поддерживалась при температуре 298 К во время записи спектров. Давление измерялось с помощью термостатированного емкостного датчика МКС Баратрон в диапазоне давлений до 10 ГПа. Калибровка спектров проводилась по линиям молекул  $N_2O$  и  $H_2O$ , записанным с оптическим разрешением  $0,0021\text{ см}^{-1}$  в той же оптической кювете. Для оптимизации записи данных и калибровки линий использовались данные и процедуры, описанные в [3–5].

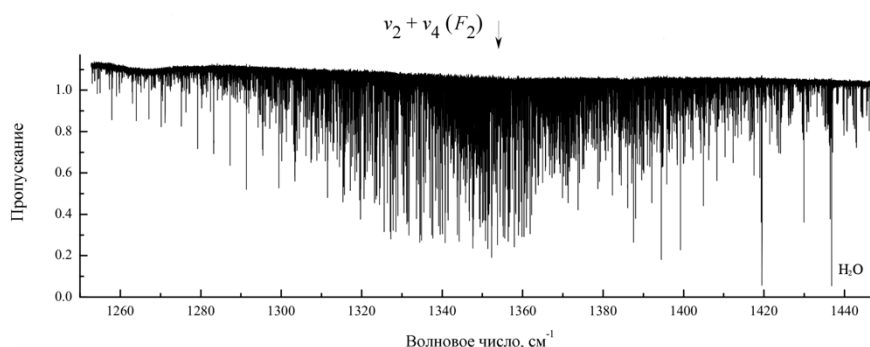


Рис. 1. Обзорный спектр молекулы  $^{28}SiD_4$  в диапазоне  $1250-1450\text{ см}^{-1}$

**Краткая теория.** Силан представляет собой молекулу типа сферического волчка, то есть три главных равновесных момента инерции молекулы одинаковы (Рисунок 2). Группа симметрии таких молекул изоморфна точечной группе симметрии  $T_d$ .

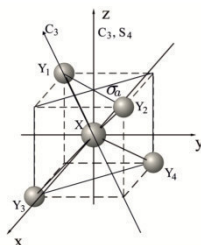


Рис. 2. Элементы группы симметрии  $T_d$

Для анализа зарегистрированного экспериментального спектра была использована модель эффективного гамильтониана, которая состоит из колебательных и вращательных тетраэдрических тензорных операторов:

$$H^{\text{эфф}} = \sum_{v\gamma, v'\gamma'} \sum_{n\Gamma} \sum_{\Omega K} [(|v\gamma\rangle \otimes \langle v'\gamma'|)^{n\Gamma} \otimes R^{\Omega(K, n\Gamma)}]_{A_1} Y_{v\gamma, v'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)},$$

где  $|v\gamma\rangle$  и  $\langle v'\gamma'|$  – симметризованные колебательные функции; операторы  $R^{\Omega(K, n\Gamma)}$  – неприводимые вращательные операторы группы  $SO(3)$  и  $Y_{v\gamma, v'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$  – спектроскопические параметры, отвечающие за резонансы типа Ферми и Кориолиса.

**Результаты.** Поскольку полосы  $v_2+v_4 (F_2)$  и  $2v_4 (F_2)$  являются разрешенными, то их структура четко выражена в спектре. Остальные полосы появляются только из-за сильного резонансного

взаимодействия с первыми двумя полосами типа  $F_2$ . По этой причине для начального анализа была выбрана одна из разрешенных полос, наиболее «сильная» полоса в спектре, –  $\nu_2 + \nu_4$  ( $F_2$ ). Для анализа положения линий использовался метод комбинационных разностей. В результате анализа было найдено 410 переходов, соответствующих полосе  $\nu_2 + \nu_4$  ( $F_2$ ), с максимальным квантовым числом  $J^{max} = 18$ . Найденные переходы были использованы для определения значений энергий возбужденных колебательно-вращательных состояний, затем полученные данные использовались в качестве исходной информации для определения параметров эффективного гамильтониана (1) методом взвешенных наименьших квадратов. В результате был получен набор параметров, описывающих колебательно-вращательную структуру спектра молекулы  $^{28}\text{SiD}_4$  в районе полосы  $\nu_2 + \nu_4$  ( $F_2$ ). Полученный набор параметров описывает найденные 410 переходов с точностью близкой к экспериментальной а именно, ( $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ). В качестве подтверждения корректности результатов, на рисунке 3 приведены фрагменты экспериментального (А) и расчетного (В) спектров в районе  $R$ -ветви для  $J = 13$ . Из рисунка видно хорошее соответствие экспериментального и смоделированного спектров.

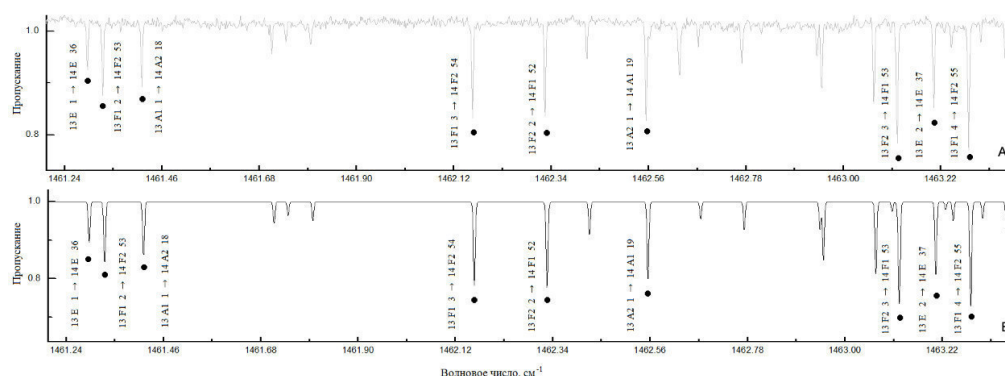


Рис. 3. Небольшая часть экспериментального и расчетного спектров молекулы  $^{28}\text{SiD}_4$  в области  $R$ -ветви

Работа выполнена при поддержке грантом Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 20-32-90028-20.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui C. X., Kertesz M. Assignment of the vibrational spectra of polysilane and its oligomers // *Macromolecules*. – 1992. – V.25. – P. 1103–1108.
2. Jenkins M., Snodgrass J., Dauskardt R.H., Bravman J.C. Chemical and Structural Characterization of Silane Adhesion Promoting Films for Use in Microelectronic Packaging // *MRS Online Proceedings Library*. – 2000. – V. 629. doi.org/10.1557/PROC-629-FF5.12
3. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Benner D., Bernath P.F., et al. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2013. – V. 130. – P. 4–50.
4. Albert S., Keppler A.K., Quack M. Handbook of High- resolution Spectroscopy // Wiley Chichester. – 2011. – V. 2. – P. 965–1019.
5. Maki A.G., Wells J.S. Wavenumber calibration tables from heterodyne frequency measurements (version 1.3) // Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology. – 1998. – P. 1–668.



УДК 621.793.7:620.178.1

**ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА И ТОЛЩИНЫ СЛОЕВ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ  
TI-AL-TA-N/TI-AL-N НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Е.Д. Кузьминов<sup>1, 2</sup>

Научный руководитель: д.ф.-м.н. А. Р. Шугуров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634055  
E-mail: evgenij\_kuzminov00@mail.ru

**INFLUENCE OF NUMBER AND THICKNESS OF LAYERS IN TI-AL-TA-N/TI-AL-N MULTILAYER  
COATINGS ON THEIR MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS**

E.D. Kuzminov<sup>1, 2</sup>

Scientific Supervisor: Dr. A.R. Shugurov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup>Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055  
E-mail: evgenij\_kuzminov00@mail.ru

**Abstract.** *The work investigated the dependence of the mechanical and tribological characteristics of multilayer coatings  $Ti_{0.41}Al_{0.49}Ta_{0.10}N/Ti_{0.45}Al_{0.55}N$  on the number and thickness of individual layers. It is shown that, despite a decrease in the hardness of multilayer composites  $Ti_{0.41}Al_{0.49}Ta_{0.10}N/Ti_{0.45}Al_{0.55}N$  in comparison with a single-layer coating  $Ti_{0.41}Al_{0.49}Ta_{0.10}N$ , they are characterized by increased wear resistance. The main reason for increasing the wear resistance of multilayer coatings based on the  $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$  system is the suppression of the growth of columnar materials through the entire thickness of the coating due to the presence of interfaces between the layers.*

**Введение.** Твердые керамические покрытия широко используются в различных отраслях промышленности для защиты деталей, работающих в условиях сильных механических и фрикционных нагрузок [1]. Одним из ключевых параметров, позволяющих обеспечить повышенную износостойкость защитных покрытий, является их высокая твердость. Однако известно, что твердые покрытия обычно характеризуются низкой трещиностойкостью [2]. Быстрое распространение трещин через всю толщину покрытия обуславливает отслоение и скалывание его фрагментов, а, следовательно, способствует его быстрому изнашиванию. Поэтому для повышения стойкости покрытий к износу необходимо обеспечить в них оптимальное сочетание твердости и трещиностойкости. Основными способами повышения трещиностойкости покрытий являются их легирование дополнительными химическими элементами, а также нанесение многослойных композиций, состоящих из чередующихся слоев различных материалов [3]. При этом большое влияние на характеристики подобных покрытий оказывает их архитектура, т.е. количество и толщина отдельных слоев. Целью данной работы являлось изучение влияния количества и

толщины слоев в многослойных покрытиях  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,49}\text{Ta}_{0,10}\text{N}/\text{Ti}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$  на их механические и трибологические характеристики.

**Экспериментальная часть.** Покрытия системы Ti-Al-Ta-N наносили методом реактивного магнетронного распыления в среде из смеси газов аргона и азота на подложки из технически чистого титана. Были исследованы многослойные композиции  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,49}\text{Ta}_{0,10}\text{N}/\text{Ti}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$ , состоящие из 6 (3 слоя  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,49}\text{Ta}_{0,10}\text{N}$  и 3 слоя  $\text{Ti}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$ ) и 15 слоев (8 слоев  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,49}\text{Ta}_{0,10}\text{N}$  и 7 слоев  $\text{Ti}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$ ), а также однослойное покрытие  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,49}\text{Ta}_{0,10}\text{N}$ . Толщина слоев составляла 0,55/0,45 мкм в шестислойных композициях и 0,25/0,15 мкм в покрытиях, содержащих 15 слоев. Общая толщина покрытий варьировалась в пределах 3,00-3,05 мкм.

Механические характеристики покрытий были исследованы методом наноиндентирования и скретч-тестирования с помощью приборов NanoTest и Revetest-RST соответственно. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции были изучены внутренняя микроструктура и фазовый состав покрытий соответственно. Трибологические испытания проводились на установке CSEM CH2000 в условиях сухого трения по схеме «шар-по-диску». Оценка износа покрытий была выполнена путем анализа профилей поперечного сечения дорожек трения с помощью контактного профилометра Alpha-Step IQ. Морфологию поверхностей трения исследовали методом сканирующей электронной микроскопии.

**Результаты.** Анализ картин рентгеновской дифракции выявил, что все слои в многослойных композициях, как и однослойное покрытие  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,49}\text{Ta}_{0,10}\text{N}$ , имеют ГЦК структуру типа NaCl (B1), то есть представляют собой твердый раствор, в котором Al и Ta частично замещают Ti в кристаллической решетке TiN. Анализ внутренней микроструктуры многослойных покрытий методом ПЭМ показал, что слои  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,49}\text{Ta}_{0,10}\text{N}$  и  $\text{Ti}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$  обладают выраженной столбчатой зеренной структурой. При этом чередование слоев эффективно подавляет рост столбчатых зерен через всю толщину покрытия. В каждом новом слое  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,49}\text{Ta}_{0,10}\text{N}$  на границе с нижележащим слоем происходит образование зародышей и рост новых зерен.

Установлено, что многослойные композиции  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,49}\text{Ta}_{0,10}\text{N}/\text{Ti}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$  характеризуются более низкой твердостью  $H$ , чем однослойное покрытие (30,0 ГПа). Напротив, приведенный модуль Юнга  $E^*$  многослойных покрытий оказывается выше, чем у покрытия  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,49}\text{Ta}_{0,10}\text{N}$  (312 ГПа). При этом уменьшение количества слоев в многослойных покрытиях с 0,55/0,45 до 0,25/0,15 мкм, приводит к небольшому повышению  $H$  и  $E^*$  с 28,2 и 356 ГПа до 28,6 и 363 ГПа соответственно. В результате, у многослойных композиций существенно уменьшаются параметры  $H/E^*$  и  $H^3/E^{*2}$ , которые определяют предельную упругую деформацию, вязкость разрушения и критическую нагрузку для начала пластической деформации.

Скретч-тестирование образцов показало, что многослойные покрытия  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,49}\text{Ta}_{0,10}\text{N}/\text{Ti}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$  характеризуются более низкими, по сравнению с однослойным покрытием, значениями критических нагрузок, которые соответствуют началу растрескивания и скалывания, а также полному удалению покрытия из царапины разрушения. При этом увеличение количества слоев в композиции  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,49}\text{Ta}_{0,10}\text{N}/\text{Ti}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$  способствует повышению её стойкости к образованию трещин при скретч-тестировании, в то время как адгезионная прочность покрытий практически не изменяется.

Установлено, что основным механизмом разрушения всех покрытий при трибологических испытаниях является их абразивное изнашивание. При этом переход от стадии умеренного изнашивания

к стадии катастрофического изнашивания происходит в результате распространения трещин через всю толщину покрытий, что приводит к отслоению крупных фрагментов покрытий. В процессе дальнейших испытаний данные фрагменты переносятся вдоль дорожки трения, способствуя существенному увеличению абразивного воздействия.

Создание многослойной архитектуры в покрытиях  $Ti_{0,41}Al_{0,49}Ta_{0,10}N/Ti_{0,45}Al_{0,55}N$  привело к подавлению распространения трещин вглубь покрытий за счет наличия границ раздела между слоями. Во-первых, границы раздела препятствовали росту через всю толщину покрытий столбчатых зерен, границы которых являются путями для быстрого распространения трещин. Во-вторых, они способствовали отклонению трещин на границах раздела между слоями. При этом увеличение количества слоев сопровождалось повышением интенсивности износа. В результате наиболее высокой износостойкостью характеризуются шестислойные покрытия  $Ti_{0,41}Al_{0,49}Ta_{0,10}N/Ti_{0,45}Al_{0,55}N$ , у которых она снизилась на 30% по сравнению с однослойным покрытием.

**Заключение.** В результате проведенных исследований показано, что создание многослойной архитектуры покрытий  $Ti_{0,41}Al_{0,49}Ta_{0,10}N/Ti_{0,45}Al_{0,55}N$  позволило повысить в 1,3 раза их износостойкость по сравнению с однослойным покрытием  $Ti_{0,41}Al_{0,49}Ta_{0,10}N$ . Ключевым преимуществом нанесения многослойных композиций с чередующимися керамическими слоями является возможность повысить их трещиностойкость без существенного снижения твердости и изгибной жесткости. В результате удается получить покрытия, обладающие высокой стойкостью к разрушению в различных условиях нагружения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perea D., Bejarano G. Development and characterization of TiAlN (Ag, Cu) nanocomposite coatings deposited by DC magnetron sputtering for tribological applications // Surf. Coat. Technol. – 2020. – V. 381. – P. 125095.
2. Sun D., Fu, Y., Pei Y.T., De Hosson J.T.M. Ni-toughened nc-TiN/a-SiNx nanocomposite thin films // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 200. – №. 5-6. – P. 1530-1534.
3. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness // Surface and Coatings Technology. – 2012. – V. 207. – P. 50-65.

УДК 538.911

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ В ПЛАНЕТАРНОЙ ШАРОВОЙ  
МЕЛЬНИЦЕ НА КИНЕТИКУ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ  
МАГНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР**

Н. Курдюмов, Р.Р. Эльман

Научный руководитель: к.т.н. В.Н. Кудияров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [nikpronger17@gmail.com](mailto:nikpronger17@gmail.com)

**INFLUENCE OF GRINDING PARAMETERS IN A PLANETARY BALL MILL ON THE  
KINETICS OF HYDROGEN SORPTION AND DESORPTION IN MAGNESIUM-BASED ALLOYS  
WITH THE ADDITION OF METALL-ORGANIC FRAME STRUCTURES**

N. Kurdyumov, R.R. Elman

Scientific Supervisor: Ph.D., V.N. Kudiyarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [nikpronger17@gmail.com](mailto:nikpronger17@gmail.com)

**Abstract.** *Currently, the topic of hydrogen energy has become more relevant due to the global deterioration of the ecological state of the planet, as well as the depletion of raw materials and resources. Many developed countries are beginning to use hydrogen as the main energy direction of the future. It is the most promising candidate among clean energy sources to overcome current challenges related to environmental issues, global warming, etc. due to its high energy density and zero greenhouse gas emissions when used as a fuel. However, the storage of hydrogen is a serious problem when it is used as a clean energy source for hydrogen-powered vehicles. In this paper, the regularity of the influence of the parameters of high-energy mechanical action in a planetary ball mill on the kinetics of sorption and desorption of hydrogen in an alloy based on magnesium hydride and MOFs is studied. The kinetic and thermodynamic properties of the alloy of the resulting alloy should be studied using a special automated complex gas reaction and the mechanisms of hydrogen accumulation should be considered using scanning and transmission electron microscopy. In this paper, the parameters of grinding in the planetary ball mill "AGO-2" selected, the optimal quantitative ratio of MOFs in the alloy for its synthesis is determined, and the main properties of the resulting composite system are determined.*

**Введение.** В настоящее время тема водородной энергетики получили большую актуальность по причине глобального ухудшения экологического состояния планеты, а также истощения сырья и ресурсов. Быстрая индустриализация, перенаселение привели к тому что потребление энергии возросло в восемь раз за последние сто лет, причем основным источником стало ископаемое топливо. Ископаемое топливо генерирует огромные парниковые газы, преимущественно углекислый газ (CO<sub>2</sub>) и все другие экологически вредные продукты. Ожидается, что мировое потребление ископаемого топлива увеличится на 56% к 2040 году [1, 2]. По последним данным, поставки нефти продлятся 41 год [3]. Многие развитые страны начинают использовать водород как основное направление энергетики будущего [4]. Он является

наиболее перспективным кандидатом среди чистых источников энергии для преодоления текущих проблем, связанных с проблемами экологии, глобальным потеплением и т.д. благодаря своей высокой плотности энергии и нулевому выбросу парниковых газов при использовании его в качестве топлива. Однако хранение водорода является серьезной проблемой при его использовании в качестве чистого источника энергии для транспортных средств на водородных двигателях [5]. Использование металл-органических каркасных структур (МОК), является одним из возможных методов хранения водорода; это наиболее подходящий метод для транспортных применений. Этот метод выгоден благодаря использованию легких материалов с высокой площадью поверхности и пористостью. Внедрение гидридообразующих наночастиц металла увеличит силу взаимодействия водорода с каркасом МОК-ов за счет введения доступных открытых металлических участков, которые увеличат суммарную емкость хранения водорода [6].

Целью работы является выявление закономерностей влияния параметров высокоэнергетического механического воздействия в планетарной шаровой мельнице на кинетику сорбции и десорбции водорода в сплавы на основе магния с добавлением МОК.

**Экспериментальная часть.** Для исследования был изготовлен сплав гидрида магния с добавлением 5 масс. % МОК MIL-101. Для изготовления гидрида магния был использован аппарат типа Сиверста при температуре 573 К и давлении 2 атм. Длительность насыщения составляла 6 часов. Для получения композитной системы гидрид магния – МОК определенного состава используется планетарная шаровая мельница АГО-2. Планетарная мельница АГО-2 предназначена для тонкого и сверхтонкого измельчения неорганических, твердых и сверхтвердых материалов, а также для их механохимического активирования.

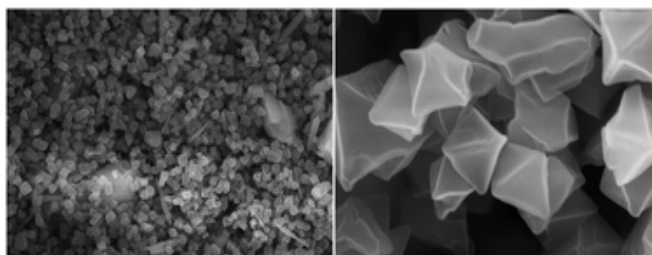


Рис. 1. СЭМ изображение MIL-101

Смешивание МОК с гидридом магния в планетарной мельнице позволит улучшить температурные и кинетические свойства сорбции/десорбции водорода. Уменьшение размера частиц порошка материала менее 20 нм позволяет значительно снизить энергию активации и температуру дегидрирования, а также улучшить кинетику сорбции/десорбции водорода и его цикличность.

С учетом вышеупомянутого механизма ожидается, что МОК станут более привлекательными в качестве основы для гидридообразующих порошков металла благодаря их превосходным структурным свойствам:

- высокая пористость, что обеспечивает более высокие сорбционные способности водорода под высоким давлением по сравнению с другими пористыми материалами;
- большая удельная площадь поверхности, обеспечивающая адекватные опорные площадки для гидридообразующих металлических порошков [7].

Сила взаимодействия водорода с каркасом, сильно зависит от диаметра поры МОК. Пористые материалы классифицируются по размерам пор. Макропористые материалы имеют размер пор более 500 Å, мезопористые материалы имеют размер пор в диапазоне 20-500 Å, а микропористые материалы имеют

размер пор менее 20 Å. Микропористые материалы можно разделить на два класса: ультрамикропористые (менее 7 Å) и сверхмикропористые (8-20 Å). Слишком большой размер пор противодействует поглощению водорода при высоких температурах и низких давлениях. Поэтому мезопористые МОК не гарантируют более высокую сорбционную емкость. Для большого объема хранения водорода необходимо синтезировать МОК с малым размером пор и их высокой пористостью. Однако размер пор не должен быть слишком малым, иначе в каждой поре может находиться только одна молекула водорода, что приводит к уменьшению сорбции водорода [8, 9]. Варьируя параметры измельчения в мельнице: частоту вращения, время измельчения, геометрию размольного стакана и содержание МОК, можно добиться различного состояния структуры сплава, где МОК имеют определенную структуры или становятся аморфными процессе измельчения. Соответственно, свойства накопления водорода в композите  $MgH_2$ –МОК, как и механизмы внедрения водорода, напрямую зависят от параметров измельчения. Для определения подходящих параметров было выбрано несколько скоростей вращения: 200, 300, 500 и 700 об/мин. Такой диапазон позволяет получать МОК MIL-101 с сохранением кристаллической структуры. Массовое количество МОК MIL-101 определялось в диапазоне от 4 масс. % до 6 масс. %.

**Заключение.** Был подобран режим измельчения для синтеза композитной системы  $MgH_2$ –МОК, а также определено оптимальное для хранения водорода соотношение магния и МОК MIL-101 в сплаве. Изучены основные эффекты влияния МОК MIL-101 на процессы сорбции/десорбции в сплаве, исследованы его кинетические и термодинамические свойства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu C. et al. Catalytic effect of in situ formed nano- $Mg_2Ni$  and  $Mg_2Cu$  on the hydrogen storage properties of Mg-Y hydride composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 782. – P. 242-250.
2. Zolliker P. et al. Dimagnesium cobalt (I) pentahydride,  $Mg_2CoH_5$ , containing square-pyramidal pentahydrocobaltate (4-)( $CoH_5^{4-}$ ) anions // *Inorganic Chemistry*. – 1985. – Vol. 24. – №. 24. – P. 4177-4180.
3. Shet S. P. et al. A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46, Iss. 21. – P. 11782-11803.
4. Young K.H. et al. Structure, hydrogen storage, and electrochemical properties of body-centered-cubic  $Ti_{40}V_{30}Cr_{15}Mn_{13}X_2$  alloys ( $X = B, Si, Mn, Ni, Zr, Nb, Mo, \text{ and } La$ ) // *Batteries*. – 2015. – Vol. 1, №. 1. – P. 74-90.
5. Allendorf M. D. et al. An assessment of strategies for the development of solid-state adsorbents for vehicular hydrogen storage // *Energy & Environmental Science*. – 2018. – Vol. 11., №. 10. – C. 2784-2812.
6. Suh M. P. et al. Hydrogen storage in metal-organic frameworks // *Chemical reviews*. – 2012. – Vol. 112., №. 2. – P. 782-835.
7. Wu H. B., Lou X. W. D. Metal-organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion: Promises and challenges // *Science Advances*. – 2017. – Vol. 3., №. 12. – P. 9252.
8. Zhao D., Yuan D., Zhou H. C. The current status of hydrogen storage in metal-organic frameworks // *Energy & Environmental Science*. – 2008. – Vol. 1., №. 2. – P. 222-235.
9. Li H. Y. et al. Functional metal-organic frameworks as effective sensors of gases and volatile compounds // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49., №. 17. – P. 6364-6401.



УДК 539.371

**ДВУСТОРОННИЙ ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СОСТАРЕННЫХ В МАРТЕНСИТЕ ПОД  
СЖИМАЮЩЕЙ НАГРУЗКОЙ МОНОКРИСТАЛЛАХ ФЕРРОМАГНИТНОГО**

**СПЛАВА  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$**

И.Д. Курлевская, А.Б. Тохметова

Научный руководитель: доцент, д. ф.-м. н. Е.Ю. Панченко; профессор, д. ф.-м. н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [kurl.irina@yandex.ru](mailto:kurl.irina@yandex.ru)

**TWO-WAY SHAPE MEMORY EFFECT IN STRESS-INDUCED MARTENSITE AGED  
FERROMAGNETIC  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  SINGLE CRYSTALS**

I.D. Kurlevskaya, A.B. Tokhmetova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr., E.Y. Panchenko, Assoc. Prof., Dr, Y.I. Chumlyakov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [kurl.irina@yandex.ru](mailto:kurl.irina@yandex.ru)

**Abstract.** *The effect of stress-induced martensite aging (SIM-aging) on the two-way shape memory effect (TWSME) in  $[001]_{L21}$ -oriented  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  (at. %) single crystals was studied in present work. It was shown, that SIM-aging ( $T = 448$  K,  $1$  h,  $\sigma = 700$  MPa) along  $[001]_{L21}$ -direction results in the appearance of TWSME along  $[001]_{L21}$ -direction with a reversible compressive strain up to  $-5.2$  %. The reversible strain of the material during cooling/heating cycle without any stresses is accompanied by a narrow thermal hysteresis of  $16$  K and narrow temperature intervals of direct/reverse martensitic transformations  $\Delta_1 \approx \Delta_2 \approx 5$  K, which is a necessary condition for the practical application of the shape memory alloys.*

**Введение.** В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям ферромагнитных сплавов Гейслера, испытывающих термоупругие мартенситные превращения (МП). Одними из наиболее перспективных являются материалы на основе Ni-Fe-Ga, способные испытывать значительные обратимые деформации кристаллической решётки при сжатии до  $-6,25$  % и при растяжении до  $+13,5$  % и обладающие обширным температурным интервалом сверхэластичности (СЭ)  $\sim 400$  К при проявлении обратимых термоупругих  $L2_1$ -10M/14M- $L1_0$  МП [1]. Для практического применения значительную ценность представляет наведение двустороннего эффекта памяти формы (ДЭПФ), позволяющего получать большие обратимые деформации в циклах охлаждения/нагрев без внешних приложенных напряжений. Ранее на монокристаллах  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  было показано, что ДЭПФ величиной  $-5,5$  %, который получен путем старения в аустенитном состоянии и последующей тренировкой 100 циклов в условиях СЭ, сильно деградирует [2]. Одним из эффективных способов наведения ДЭПФ является использование такой термомеханической обработки, как старение в мартенситном состоянии под нагрузкой (СМН), заключающееся в стабилизации ориентированного варианта мартенсита [3]. В работах [4, 5] на монокристаллах сплавов CoNiGa, NiMnGa показана эффективность данной термомеханической обработки. На монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  систематических исследований влияния СМН на проявление ДЭПФ

проведено не было. Поэтому целью данной работы является выбор режима СМН и исследование проявления ДЭПФ после СМН в  $[001]_{L21}$ -монокристаллах ферромагнитного сплава  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ .

**Методика эксперимента.** Монокристаллы сплава  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  выращены методом Бриджмена в атмосфере инертного газа. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами  $(3 \times 3 \times 6)$  мм. Перед испытаниями образцы шлифовали и электролитически полировали. Ориентация образцов определена на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3». Исследование влияния СМН на ДЭПФ проводилось на монокристаллах после роста вдоль  $[001]_{L21}$ -направления благодаря значительному теоретически рассчитанному ресурсу деформации при сжатии до  $-6,25\%$ . Механические испытания при исследовании СЭ и СМН осуществлялись на электро-механической испытательной машине «Instron 5969». Изучение ДЭПФ проводилось на установке «ИМРС-1», погрешность измерений которой не превышает  $\pm 0,3\%$ .

**Результаты.** Экспериментально было установлено, что после роста на монокристаллах сплава  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  при охлаждении/нагреве в свободном состоянии ДЭПФ не наблюдается. Эффективным способом наведения ДЭПФ является СМН, заключающееся в выдержке в мартенситном состоянии под нагрузкой при повышенной температуре. При СМН происходит стабилизация в образце сдвойнированного ориентированного варианта  $L1_0$ -мартенсита за счёт перераспределения точечных дефектов и атомов разного сорта в соответствии с симметрией кристалла мартенсита. После выдержки образец полностью разгружают и охлаждают до комнатной температуры. Режим СМН выбран в соответствии с видом кривых СЭ (рисунок 1). При  $T = 298$  К вдоль  $[001]_{L21}$ -направления кривые  $\sigma(\varepsilon)$ , характеризуются низкими критическими напряжениями образования мартенсита  $\sigma_{кр} = 40$  МПа. С ростом температуры испытания до  $T = 448$  К значения критических напряжений возрастают в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса. При дальнейшем увеличении температуры до  $T = 503$  К наблюдается необратимость. Поэтому режим старения вдоль  $[001]_{L21}$ -направления выбрали при  $T = 448$  К в течение 1 ч под сжимающей нагрузкой  $\sigma = 700$  МПа при общей заданной деформации  $\varepsilon = 9,5\%$  (рисунок 2 а).

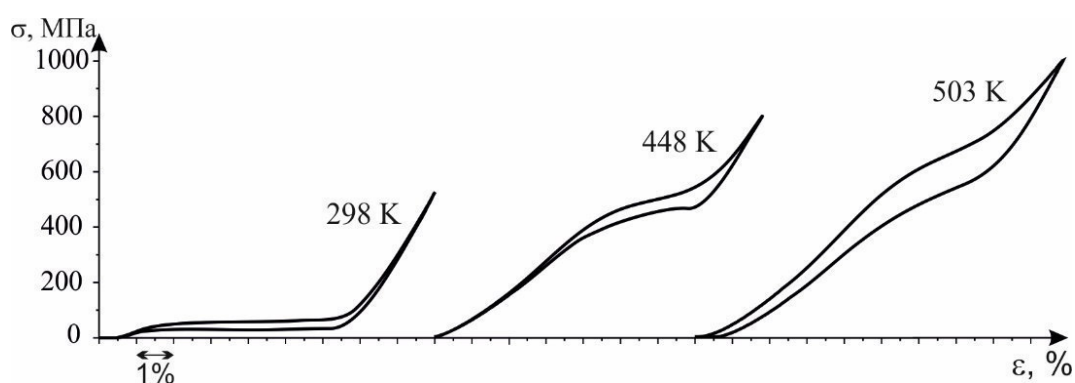


Рис. 1. Зависимость кривых  $\sigma(\varepsilon)$  от температуры испытания при проявлении явления СЭ для  $[001]_{L21}$ -монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$

Исследования ДЭПФ после СМН вдоль  $[001]_{L21}$ -направления проводились вдоль кристаллографических трех  $[001]_{L21}$ -,  $[010]_{L21}$ - и  $[100]_{L21}$ -направлений (рисунок 2 б). Вдоль направления старения в мартенсите получен сжимающий ДЭПФ с величиной обратимой деформации  $\varepsilon = -5,2\%$ , близкой к теоретически рассчитанному значению  $-6,25\%$ . Кривая при реализации ДЭПФ обладает узким термическим гистерезисом  $\Delta T = 16$  К, характеризующим рассеяние энергии, и узким интервалом

температур прямого и обратного МП  $\Delta_1 = 6$  К,  $\Delta_2 = 5$  К, где  $\Delta_1 = M_s - M_f$ ,  $\Delta_2 = A_f - A_s$ . Вдоль  $[010]_{L21}$ - и  $[100]_{L21}$ -направлений наблюдаются растягивающие ДЭПФ с величиной обратимой деформации  $\varepsilon = +3,7\%$  и  $\varepsilon = +2,4\%$  соответственно. Кривые  $\varepsilon(T)$  вдоль  $[010]_{L21}$ -направления характеризуются  $\Delta T = 7$  К и температурными интервалами МП  $\Delta_1 = 8$  К,  $\Delta_2 = 7$  К, а вдоль  $[100]_{L21}$ -направления  $\Delta T$  составляет 15 К,  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  равны 5 К.

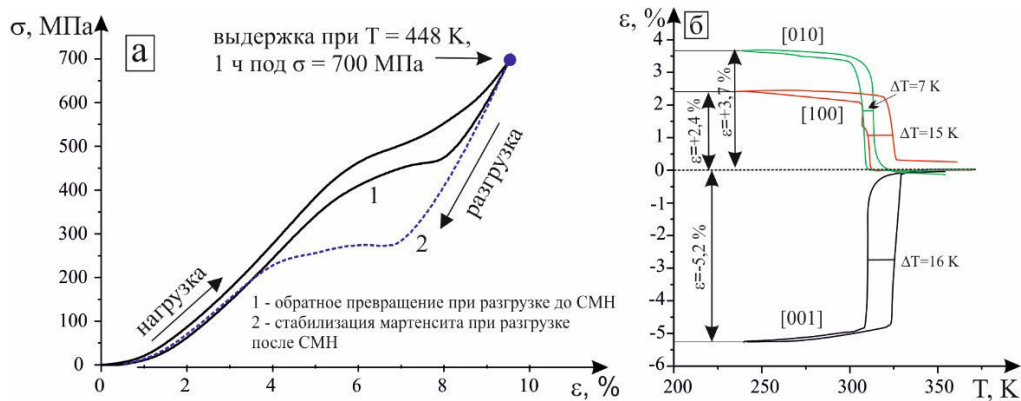


Рис. 2. СМН вдоль  $[001]_{L21}$ -направления (а) с последующими ДЭПФ  
вдоль  $[001]_{L21}$ -,  $[010]_{L21}$ - и  $[100]_{L21}$ -направлений (б)

**Выводы.** Экспериментально показано, что в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  СМН (при  $T = 448$  К, 1 ч под нагрузкой  $\sigma = 700$  МПа) вдоль  $[001]_{L21}$ -направления является эффективным способом для получения обратимой деформации величиной  $\varepsilon = -5,2\%$  вдоль того же направления при проявлении сжимающего ДЭПФ с узким термическим гистерезисом и температурным интервалом МП ( $\Delta T = 16$  К,  $\Delta_1 \approx \Delta_2 \approx 5$  К). Таким образом, в данной работе посредством СМН получен ДЭПФ с необходимыми характеристиками для практического применения сплавов  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  в качестве силовых приводов, генераторов и датчиков.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamilton R.F. et al. Inter-martensitic transitions in Ni-Fe-Ga single crystals // Acta Mater. – 2007. – V. 55., № 14. – P. 4867–4876.
2. Panchenko E.Yu. et al. Two-way shape memory effect under multi-cycles in  $[001]$ -oriented  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  single crystal // Materials Science & Engineering A. – 2017. – V. 706. – P. 95–103.
3. Otsuka K., Ren X. Otsuka K. Mechanism of martensite aging effects and new aspects // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – V. 312. – P. 207–218.
4. Niendorf T. et al. Martensite aging – avenue to new high temperature shape memory alloys // Acta Mater. – 2015. – V. 89. – P. 298–304.
5. Panchenko E. et al. Effect of Stress-Induced Martensite Aging on Martensite Variant Reorientation Strain in  $\text{NiMnGa}$  Single Crystals // Shape Memory and Superelasticity. – 2020. – V. 6. – P. 29–34.

УДК 51-72; 51-76

**ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОРИСТЫХ  
ФЛЮИДОНАСЫЩЕННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ ПРИ ОДНООСНОМ СЖАТИИ**А.А. Лапшина<sup>1,2</sup>Научные руководители: профессор, д.ф.-м.н. Е.В. Шилько<sup>1,2</sup>, к.ф.-м.н. Г.М. Еремина<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 6340501<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055E-mail: [annlanna@mail.ru](mailto:annlanna@mail.ru)**NUMERICAL STUDY OF MECHANICAL BEHAVIOR OF POROUS FLUID-SATURATED  
BIOLOGICAL TISSUES UNDER AXIAL COMPRESSION**A.A. Lapshina<sup>1,2</sup>Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.V. Shilko<sup>1,2</sup>, Ph.D. G.M. Eremina<sup>2</sup><sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave, 36, 634050<sup>2</sup>Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055E-mail: [annlanna@mail.ru](mailto:annlanna@mail.ru)

**Abstract.** *This study aimed to investigate the mechanical behavior of porous fluid-saturated biological tissues under axial compression. It is showed that the regression of strength characteristics and Young's modulus on strain rate is logistic. The results indicate that the regression of strength characteristics and Young's modulus on different parameters of cancellous and cortical bone can be approximated by a single calibration curve.*

**Введение.** Заболевания и травмы опорно-двигательного аппарата являются основными факторами, приводящими к инвалидности, согласно данным Всемирной Организации Здравоохранения [1]. Наиболее распространенными являются заболевания, поражающие суставы, костные и хрящевые ткани (в первую очередь, остеоартрит и остеопороз).

Рост заболеваемости в связи с избыточными нагрузками вследствие профессиональной деятельности определяет необходимость в разработке новых эффективных методов лечения.

Проведение экспериментального анализа, особенно на живых костных тканях, встречает большие технические и этические ограничения. Поэтому высока актуальность проведения компьютерного анализа динамики изменения напряженного состояния костных тканей человека, а также оценки их эффективных механических характеристик при различных видах двигательной активности и динамики перераспределения костной жидкости.

Таким образом, целью данной работы является проведение численного исследования механического поведения пористой флюидонасыщенной костной ткани при одноосном сжатии.

**Экспериментальная часть.** При проведении тестовых расчетов была использована модель упругой среды в рамках метода подвижных автоматов (МПА) [2]. Для определения параметров функции отклика подвижных клеточных автоматов, строились кубические образцы костной губчатой и кортикальной ткани с ГЦК-упаковкой автоматов, которые подвергались одноосному сжатию с заданием различных скоростей. Размер подвижного клеточного автомата составлял  $d=625$  мкм. Размер стороны кубического образца был равен  $80d$  (5 см).

Для тестовых расчетов образцов костной губчатой ткани были выбраны следующие значения параметров: плотность  $\rho=600$  кг/м<sup>3</sup>, модуль сдвига  $G=1,32$  ГПа, модуль упругости  $K=3,3$  ГПа, предел прочности материала на сжатие 35 МПа, открытая пористость 80%, средний диаметр фильтрационных каналов  $d_1 = 0,1$  мкм,  $d_2 = 0,3$  мкм,  $d_3 = 0,5$  мкм.

Для образцов костной кортикальной ткани: плотность  $\rho=1850$  кг/м<sup>3</sup>, модуль сдвига  $G=5,547$  ГПа, модуль упругости  $K=14$  ГПа, предел прочности на сжатие 100 МПа, открытая пористость 4%, средний диаметр фильтрационных каналов  $d_1 = 0,2$  мкм,  $d_2 = 1$  мкм.

Характеристики биологической жидкости: плотность  $\rho = 1000$  кг/м<sup>3</sup>, модуль упругости  $K= 2,3$  ГПа, коэффициент динамической вязкости  $\eta = 2,85$  мПа·с.

**Результаты.** В ходе исследования были определены зависимости прочности на сжатие и модуля Юнга от скорости деформации кубических образцов губчатой ткани при значениях проницаемости  $8 \cdot 10^{-3}$  Д,  $7 \cdot 10^{-2}$  Д и  $2 \cdot 10^{-1}$  Д. А также для кубических образцов кортикальной ткани при значении проницаемости  $1,6 \cdot 10^{-3}$  Д.

Были построены соответствующие графики зависимости критического напряжения и модуля Юнга от скорости деформации (рис.1).

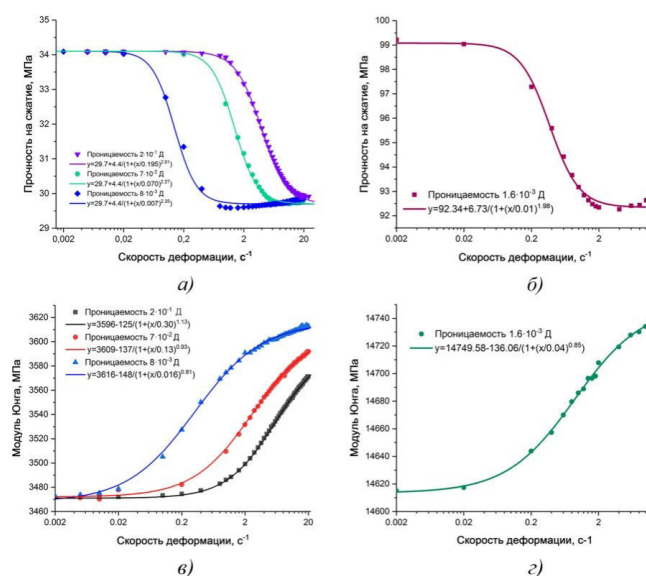


Рис. 1. Зависимости прочности на сжатие (а,б) и модуля Юнга (в,г) губчатой (а,в) и кортикальной (б,г) костной ткани, содержащих биологическую жидкость, от скорости деформирования. Здесь и далее точки – результаты расчетов при различных значениях скорости деформации, сплошные линии – аппроксимирующие логистические функции. Различными цветами показаны серии расчетов при различных значениях проницаемости пористого каркаса костной ткани

**Заключение.** Установлен логистический характер зависимости прочностных характеристик и модуля Юнга костной ткани от величины скорости деформации и проницаемости.

Впервые показано, что зависимости прочности и модуля Юнга губчатой и кортикальной костной ткани от скорости деформации, проницаемости, поперечного размера образцов и вязкости костной жидкости могут быть описаны единой (калибровочной) кривой (рис.2), где в качестве аргумента используется безразмерный динамический параметр (число Дарси)  $Da = \epsilon W^2 / P_0$ .

Здесь  $\epsilon$  – скорость деформации,  $\eta$  – вязкость поровой жидкости,  $W$  – полуширина образца,  $k$  – проницаемость,  $P_0$  – давление на боковых поверхностях образца ( $P_0 = 10^5$  Па). Полученные обобщенные кривые могут использоваться для прогнозирования и оценки динамических значений механических характеристик губчатой и кортикальной тканей различных костей при различных режимах двигательной активности человека и животных.

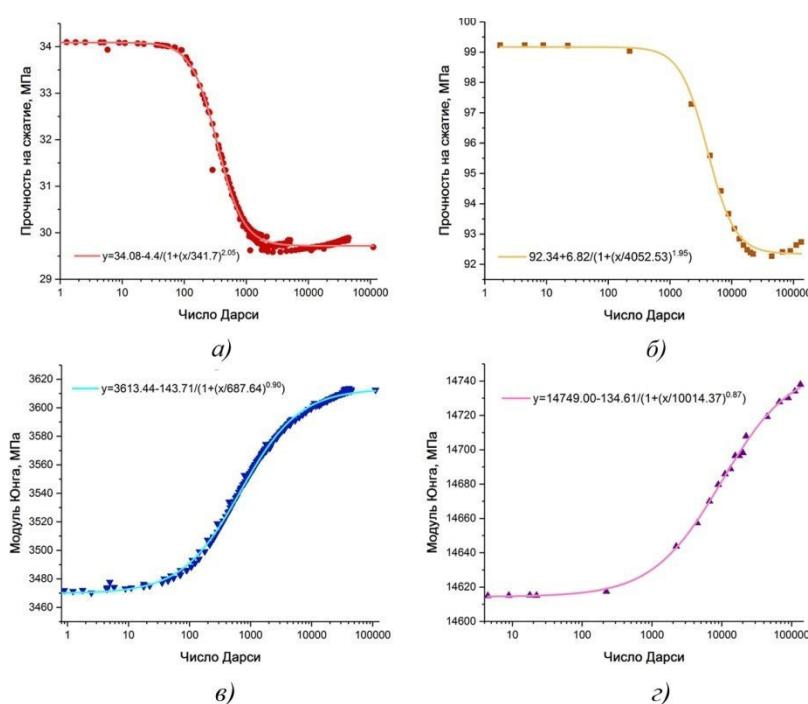


Рис. 2. Зависимости прочности на сжатие (а,б) и модуля Юнга (в,г) губчатой (а,в) и кортикальной (б,г) костной ткани, содержащих биологическую жидкость, от числа Дарси  $Da$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФН в рамках научного проекта № 20-19-00743.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Информационные бюллетени ВОЗ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/musculoskeletal-conditions> (дата обращения: 25.11.2019).
2. Псахье С. Г., Остермайер Г. П., Дмитриев А. И., Шилько Е. В., Смолин А. Ю., Коростелев С. Ю. Метод подвижных клеточных автоматов как новое направление дискретной вычислительной механики. I. теоретическое описание // Физическая Мезомеханика. – 2000. – №2. – С. 5-13.



УДК 621.793.6:621.365.52

**УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ВЧ  
МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ПЭЭК**

В.И. Ли, И.О. Акимченко, Г.Е. Дубиненко

Научный руководитель: доцент, к. ф.-м. н. С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [vlada4ka97@gmail.com](mailto:vlada4ka97@gmail.com)

**FORMATION CONDITIONS OF BIOACTIVE COATINGS BY RF MAGNETRON SPUTTERING ON  
PEEK**

V.I. Li, I.O. Akimchenko, G.E. Dubinenko

Scientific Supervisors: Associate Professor PhD. S.I. Tverdokhlebov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [vlada4ka97@gmail.com](mailto:vlada4ka97@gmail.com)

**Abstract.** PEEK is perspective polymer for orthopedic implants. To increase bioactivity and osteoconductivity, various calcium phosphates coatings can be formed on the PEEK surface. The work identified the critical modes of CaP coatings formation on FDM 3D-printed PEEK samples by the method of high-frequency magnetron sputtering of hydroxyapatite target. With a specific power of  $4.7 \text{ W/cm}^2$ , it is possible to form uniform bioactive coatings on the surface of flat and 3D PEEK samples without deformation.

**Введение.** В ортопедии для регенерации костных тканей используются металлические имплантаты с биоактивными покрытиями. Однако из-за высокого, по сравнению с костью, модуля упругости металлов в месте имплантации возможно возникновение локального некроза костной ткани и остеопороза и не успех имплантации. Для решения этих проблем ведется поиск новых материалов и методов создания имплантатов, способствующих сокращению сроков и повышению эффективности восстановления поврежденных костных тканей. Одним из таких материалов является полиэфирэфиркетон (ПЭЭК). Благодаря своим механическим и химическим свойствам, биосовместимости, рентгенопрозрачности, ПЭЭК перспективен в качестве материала для ортопедических имплантатов. Огромным преимуществом ПЭЭК по сравнению с металлами является возможность изготовления из него изделий методом послойного наплавления (FDM). Однако ПЭЭК из-за низкой способности интегрироваться с живыми тканями считается биоинертным [1]. Для повышения биоактивности и остеоиндуктивных свойств на поверхность ПЭЭК можно по аналогии с металлами наносить кальций-фосфатные покрытия [2].

Для осаждения биопокровов используются различные технологии. Электрохимические и высокотемпературные плазменные технологии, применяемые для формирования биоактивных покрытий, не подходят для полимерных материалов. Для модифицирования поверхности полимерных имплантатов могут использоваться вакуумные ионно-плазменные методы, в частности, для формирования кальций-фосфатных (КФ) покрытий – высокочастотное (ВЧ) магнетронное распыление КФ мишеней [2].

Целью работы было определение условий формирований КФ покрытий на поверхности ПЭЭК изделий, изготовленных методом FDM, путем высокочастотного магнетронного распыления мишени из гидрок시아патита (ГАП,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), являющегося основной минеральной составляющей костей.

**Экспериментальная часть.** Экспериментальные образцы с размерами  $40 \times 40 \times 3 \text{ мм}^3$  и  $40 \times 40 \times 10 \text{ мм}^3$  изготавливались из полиэфирэфиркетона на разработанном в Научно-производственной лаборатории "Современные производственные технологии" ТПУ 3D-принтере [3]. Для формирования покрытий готовились образцы размером  $10 \times 10 \times 3 \text{ мм}^3$  и  $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$ , которые полировались на абразивной бумаге зернистостью Р 2000 с последующей очисткой в изопропиловом спирте. Для нанесения покрытий использовалась магнетронная установка «Катод-1М» с мишенью из прессованного ГАП. Нанесение покрытий проводилось при значениях мощности 1000 Вт и 900 Вт, удельная мощность – 5,3 и 4,7 Вт/см<sup>2</sup>, соответственно, в атмосфере аргона при постоянных режимах: рабочее давление 0,5 Па, расстояние от мишени до образцов 40 мм. При этом менялось время модифицирования: 1, 3, 6 часов.

Качество покрытий оценивалось визуально и при трехкратном увеличении. Морфология поверхности и элементный состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JCM-6000 (JEOL, Япония). Скретч-тест покрытий проводился на установке Agilent Nano Indenter G200 (Agilent Technologies, США).

**Результаты.** При мощности 1000 Вт даже при минимальном времени модифицирования 1 час экспериментальные образцы деформировались, существенно изменяли цвет, наблюдалось оплавление образцов. Следовательно, при таких условиях сформировать биоактивные покрытия на поверхности ПЭЭК не удастся.

Макроснимки ПЭЭК-образцов после модифицирования при мощности 900 Вт и различных временах представлены на рисунке 1. Видно, что с увеличением времени модифицирования цвет ПЭЭК образцов, как плоских, так и 3D меняется от бежевого до коричневого. С увеличением толщины магнетронных покрытий ухудшается адгезия к подложке, что наблюдалось и в работе [4].

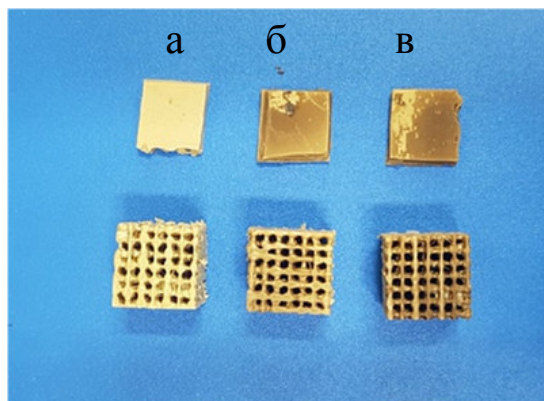


Рис. 1 – Фотография ПЭЭК-образцов с покрытием, сформированным при мощности 900 Вт и различных временах модифицирования: а – 1 ч, б – 3 ч, в – 6 ч.

На рис. 2 представлена морфология поверхности плоского образца ПЭЭК без покрытия (рис. 2, а) и образцов с покрытием, сформированным при мощности 900 Вт и различных временах модифицирования (рис. 2, б–г). Поверхность исходного образца представляет собой плоскую поверхность со следами полировки. При всех временах модифицирования формировалось сплошное покрытие, но с плохой адгезией, что объясняется не достаточной пробоподготовкой образцов и различными коэффициента термического расширения фосфатов кальция и ПЭЭК [5, 6].

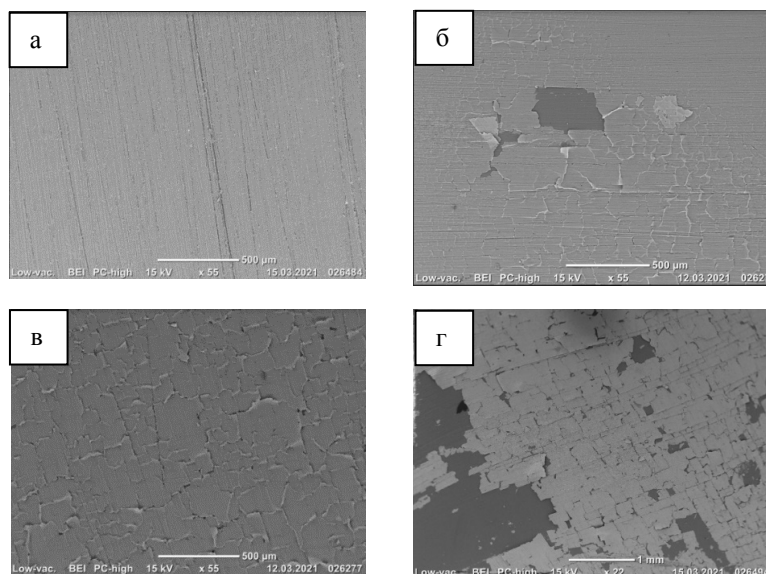


Рис. 2 – СЭМ изображения поверхности образцов: а – исходная подложка; образцы с покрытием, сформированным при мощности 900 Вт и различных временах модифицирования: б – 1 ч, в – 3 ч, г – 6 ч.

**Заключение.** При условии использования удельной мощности ВЧ магнетронного разряда, возникающего при распылении ГАП мишени, равной  $4,7 \text{ Вт/см}^2$  удастся формировать сплошные биоактивные покрытия на поверхности плоских и 3D ПЭЭК образцов без деформации последних. Для улучшения адгезии кальций-фосфатных покрытий к ПЭЭК можно применить следующие операции и режимы: улучшать качество поверхности образцов, уменьшать время, мощность модифицирования и наносить ультратонкие покрытия, использовать промежуточные биосовместимые слои.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Almasi D. et al. Preparation Methods for Improving PEEK's Bioactivity for Orthopedic and Dental Application: A Review // International Journal of Biomaterials. 2016. – V. 2016. – P. 1-2.
2. Hussain S. et al. The Surface Characterisation of Polyetheretherketone (PEEK) Modified via the Direct Sputter Deposition of Calcium Phosphate Thin Films // Coatings. – 2020. – Vol. 10, № 11. – P. 1-26.
3. Юркина В.А., Батрагин А.В., Клименов В.А. Отработка технологии трехмерной печати полимерным композиционным материалом и исследование свойств после воздействия космических факторов // Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий: сборник тезисов V Всероссийского научного семинара, 5-6 декабря 2019, Томск. — Томск : Изд-во ТПУ, 2019. – С. 102-103.
4. Prosolov K.A. et al. Glancing angle deposition of Zn-doped calcium phosphate coatings by RF magnetron sputtering // Coatings. – 2019. – Vol. 9, № 4. – P. 220.
5. Miyazaki H. et al. Thermal expansion of hydroxyapatite between - 100 °C and 50 °C // Mater. Sci. Eng. C. Elsevier. – 2009. – Vol. 29, № 4. – P. 1463–1466.
6. Chu X.X. et al. Mechanical and thermal expansion properties of glass fibers reinforced PEEK composites at cryogenic temperatures // Cryogenics (Guildf). Elsevier. – 2010. – Vol. 50, № 2. – P. 84–88.

УДК 669.018.25:539.219:539.25

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА  
МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ****ЭП-823**В.В. Линник, К.В. Алмаева

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.Ю. Литовченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: lera.linnik.1999@mail.ru

**THE EFFECT OF HIGH-TEMPERATURE THERMOMECHANICAL TREATMENT ON THE  
MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF FERRITIC-MARTENSITIC STEEL****EP-823**V.V. Linnik, K.V. Almaeva

Scientific Supervisor: assistant professor, Dr., I. Yu. Litovchenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: lera.linnik.1999@mail.ru

**Abstract.** Mechanical properties of ferritic-martensitic steel EP-823 after traditional heat treatment (normalized and tempered, N&T) and high-temperature thermomechanical treatment (HTMT) were studied. It is shown that after HTMT at room temperature, the value of the yield point increases by about 90 MPa, the tensile strength by 50 MPa; at elevated test temperatures, the strengthening effects are less significant. The studies of the microstructure of steel after HTMT have shown that such treatment leads to an increase in the dislocation density and in dispersion and volume fraction of nanoscale particles of vanadium carbonitride V (C, N). Such particles are capable to provide thermal stability of a microstructure and enhanced values of long-term high-temperature strength of the steel. This modification of the structural and phase state of the steel can provide an increase in the expected operating temperatures.

**Введение.** Жаропрочные ферритно-мартенситные стали с содержанием 12% хрома являются перспективными конструкционными материалами для ядерных и термоядерных энергетических реакторов нового поколения [1-4]. Для расширения диапазона рабочих температур этих сталей необходимо повысить их жаропрочность, а также снизить склонность к низкотемпературному охрупчиванию. Для решения этих проблем используются различные термические и термомеханические обработки. Обычно для сталей ферритно-мартенситного класса используется традиционная термообработка (ТТО), которая заключается в закалке и высокотемпературном отпуске. Использование высокотемпературных термомеханических обработок (ВТМО) сталей с пластической деформацией в аустенитной области является одним из способов повышения их прочностных свойств. В работе [4] на ферритно-мартенситной стали ЭК-181 показано, что ВТМО приводит к увеличению плотности дислокаций и объемной доли наноразмерных частиц карбонитридной фазы типа MX (M – V, Nb и др., X – C, N), и тем самым увеличивает эффективность дисперсионного и субструктурного упрочнения.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование механических свойств и особенностей микроструктуры стали ЭП-823 после ТТО и ВТМО.

**Материалы и методы исследования.** В качестве материала для исследования была выбрана 12%-ная хромистая ферритно-мартенситная сталь ЭП-823, элементный состав которой представлен в таблице 1. ТТО включала закалку от температуры 1100 °С 1 час и отпуск при 720 °С 3 часа. ВТМО включала нагрев до 1100 °С с выдержкой 1 час, горячую пластическую деформацию прокаткой до величины  $\varepsilon \approx 50\%$  и последующий отпуск при  $T = 720$  °С в течение 1 ч.

Таблица 1

Элементный состав стали ЭК-181 (вес. %, основа Fe)

C	Cr	Mn	Mo	Nb	V	W	Ni	N	Si	Ce	Ti	B	Al
0,14	11,56	0,58	0,74	0,40	0,34	0,68	0,68	0,03	1,09	0,10	0,01	0,006	0,02

Механические испытания осуществляли в интервале температур от 20 до 720 °С методом активного растяжения в вакууме  $\sim 3 \times 10^{-3}$  Па. Образцы были изготовлены в форме двойных лопаток с размерами рабочей части  $\sim 13 \times 2 \times 1$  мм. Структурные исследования проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Philips CM12 при ускоряющем напряжении 120 кВ. Фольги для просвечивающей электронной микроскопии готовили методом электролитической полировки в растворе хромового ангидрида  $\text{CrO}_3$  в ортофосфорной кислоте  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**Результаты.** Сравнительные исследования кратковременных механических свойств стали ЭП-823 после традиционной термообработки и высокотемпературной термомеханической обработки в интервале от 20 до 720 °С показали, что вид их температурных зависимостей после ТТО и ВТМО качественно аналогичен (рис. 1). При 20 °С разница значений пределов текучести после ВТМО и ТТО составляет примерно 90 МПа, при 650 °С – 32 МПа, а при 720 °С – 24 МПа. В процентном соотношении разница пределов текучести после ТТО и ВТМО составляет  $\sim 10\%$ . Прирост предела прочности менее значителен.

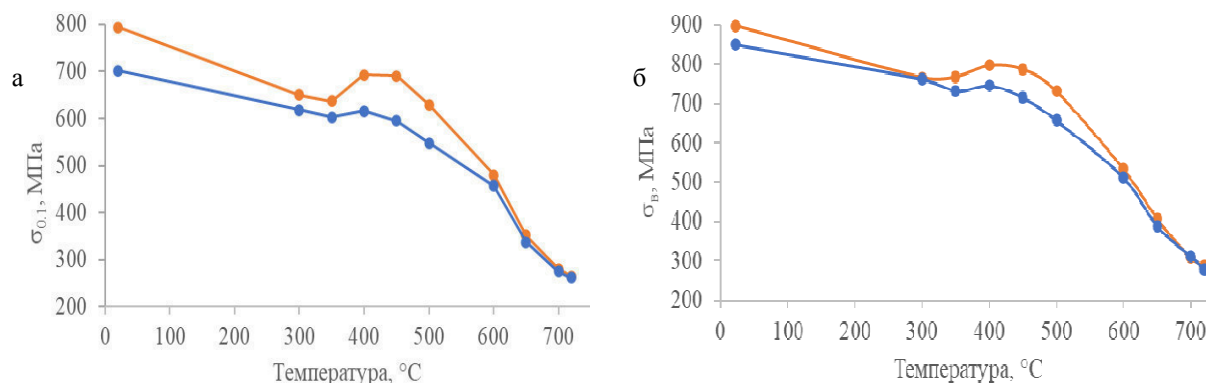


Рис. 1. Температурная зависимость механических свойств стали после ТТО (●) и ВТМО (●):

а) предел текучести; б) предел прочности

Электронно-микроскопические исследования показали, что микроструктура стали представлена субмикронными ламелями мартенсита и ферритными зёрнами. В ферритно-мартенситной структуре обнаружены мелкодисперсные частицы типа MX (M – V, Nb, X – C, N), размером до 20 нм (рис. 2 а). Помимо указанных частиц наблюдаются грубодисперсные частицы карбидов  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , размером до 200 нм, имеющие преимущественно округлую форму (рис. 2 б).

Сравнительные исследования микроструктуры стали ЭП-823 после ТТО и ВТМО показали, что основные различия между обработками заключаются, во-первых, в уменьшении в результате ВТМО



плотности частиц  $M_{23}C_6$ ; во-вторых, в повышении плотности дислокаций, в третьих, в увеличении объемной доли и дисперсности частиц  $V(C, N)$ . Плотность карбидов  $M_{23}C_6$  после высокотемпературной термомеханической обработки ниже, чем после традиционной термообработки, что связано с обеднением твердого раствора углеродом при образовании большого количества наноразмерных частиц типа  $MX$ .

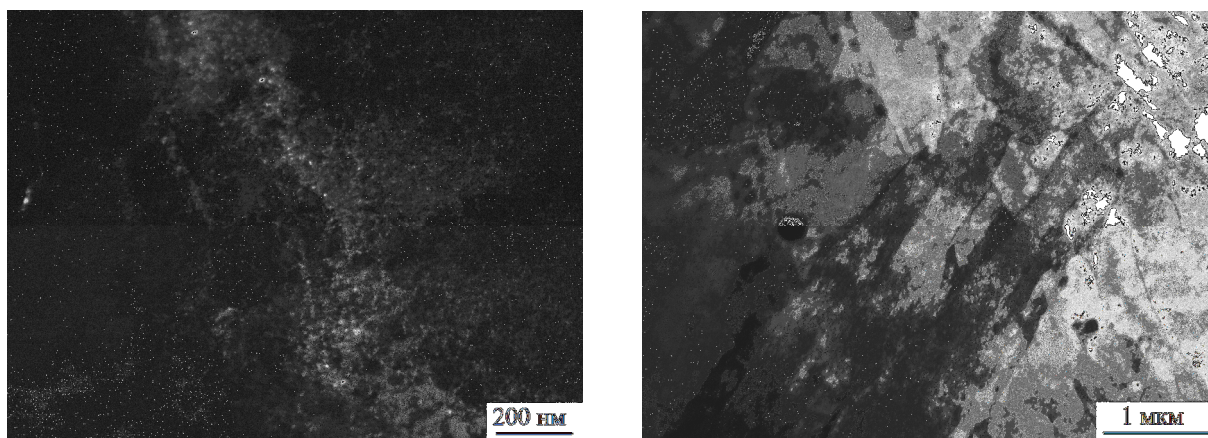


Рис. 2. Микроструктура стали ЭП-823 после ВТМО: а) темнопольное изображение в рефлексе частиц типа  $MX$ ; б) светlopольное изображение ферритно-мартенситной структуры, содержащей карбиды  $M_{23}C_6$

**Заклyчение.** Показано, что ВТМО с деформацией  $\varepsilon \approx 50\%$  обеспечивает формирование микроструктуры с высокой дисперсностью и объемной долей мелкодисперсных частиц типа  $MX$ , а также приводит к увеличению в несколько раз плотности дислокаций, по сравнению с состоянием после ТТО. Плотность грубодисперсных карбидов  $M_{23}C_6$  при этом уменьшается. Структурные состояния, сформированные после высокотемпературной термомеханической обработки, обеспечивают повышение предела текучести и предела прочности стали ЭП-823 во всем интервале температур.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klueh R.L., Hashimoto N., Maziasz P. J. New nano-particle-strengthened ferritic/martensitic steels by conventional thermo-mechanical treatment // Journal of Nuclear Materials. - 2007. - V. 367-370. - P. 48-53.
2. Hollner S., Fournier B., Le Pendu J., Cozzika T., Toumie L, Brachet J.-C., Pineau A. High-temperature mechanical properties improvement on modified 9Cr-1Mo martensitic steel through thermomechanical treatments // Journal of Nuclear Materials. - 2010. - V.405. - P. 101-108.
3. Hoffman J., Rieth M., Commin L., Fernandez P., Roldan M. Improvement of reduced activation 9%Cr steels by ausforming // Nuclear Materials and Energy. - 2016. - V.6. - P. 12-17.
4. Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Кравченко Д.А., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки в аустенитной области на микроструктуру и механические свойства малоактивируемой 12%-ной хромистой ферритномартенситной стали ЭК-181 // Журнал технической физики. - 2017. Том 87. -Вып. 5. - С. 716-721.



УДК 53.05: 612.792.1

### ТЕРАГЕРЦОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЖИДКОСТЕЙ В КАПИЛЛЯРАХ

Л.О. Лобова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Г.Е. Дунаевский

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [lobovaludmila123@gmail.com](mailto:lobovaludmila123@gmail.com)

### TERAHERTZ SPECTROSCOPY OF FLUID IN CAPILLARS

L.O. Lobova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.E. Dunaevskiy

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [lobovaludmila123@gmail.com](mailto:lobovaludmila123@gmail.com)

**Abstract.** *The process of propagation of terahertz electromagnetic waves in distilled water, oil and water-salt solutions: 10% NaCl, 5% NaCl, 1% NaCl 0.9% NaCl and 0.1% NaCl in a capillary is investigated. The studies were carried out using an E8363B network analyzer from Agilent Technologies and an STD21 terahertz spectrometer in the frequency range (25-177 GHz). Capillaries (quartz glass) and micropipettes (quartz glass) with the above fluid were used as the test samples. The dependence of the observed spectra on the thickness of the outer and inner diameters of the samples is shown.*

**Введение.** При извлечении нефти зачастую в нее попадают пластовые воды, в состав которых входят различные водные растворы солей [1]. В данной работе будут рассматриваться такие жидкости, как дистиллированная вода, масло и водно-солевой раствор хлорида натрия: 10% NaCl, 5% NaCl, 1% NaCl 0,9% NaCl и 0,1% NaCl.

**Экспериментальная часть.** Для создания образцов, в которых под действием капиллярного эффекта неоднородная жидкость (различающаяся по плотности) будет расслаиваться, использовались следующие образцы тонких стеклянных трубок: капилляр для определения С-реактивного белка CRP, (материал - кварцевое стекло, геометрические характеристики: внутренний диаметр 1 мм, толщина стенок 0.5 мм) и пипетка Сали, (материал кварцевое стекло, геометрические характеристики: внутренний диаметр 0.463 мм, толщина стенок 1.894 мм). Исследования проводились с помощью анализатор цепей E8363B фирмы Agilent Technologies и спектрометра терагерцового диапазона СТД21 в диапазоне частот (25-177 ГГц).

**Результаты.** На рисунках 1, 2 показаны примеры спектров для образцов жидкостей в CRP капиллярах, рисунки 3 и 4 иллюстрируют спектры жидкостей в пипетке Сали.

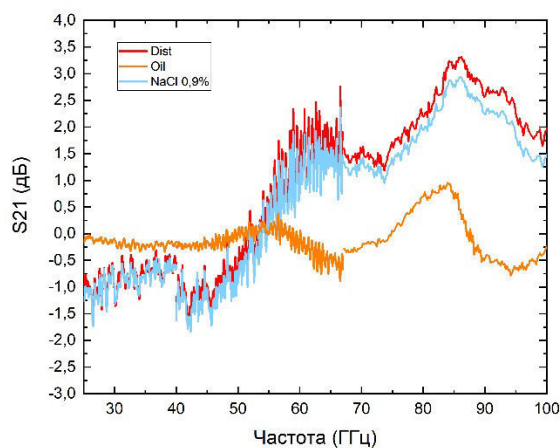


Рис. 1. Спектры отражения образцов жидкостей (дистиллированной воды, масла и 0,9% водного раствора NaCl) в капиллярах CRP в полосе частот 25-100 ГГц

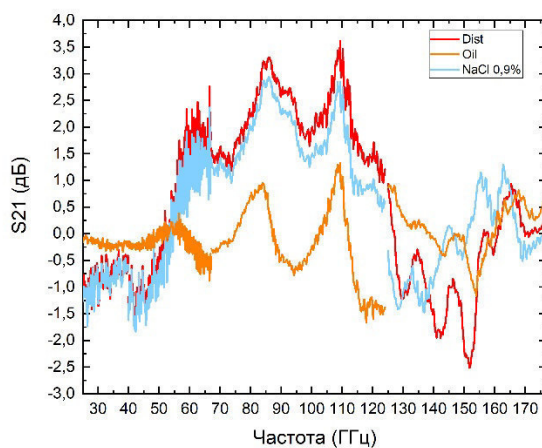


Рис. 2. Спектры отражения образцов жидкостей (дистиллированной воды, масла и 0,9% водного раствора NaCl) в капиллярах CRP в полосе частот 25-177 ГГц

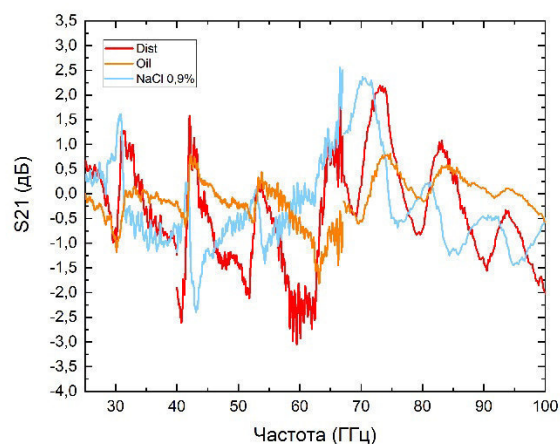


Рис. 3. Спектры отражения образцов жидкостей (дистиллированной воды, масла и 0,9% водного раствора NaCl) в пипетках Сали в полосе частот 25-100 ГГц

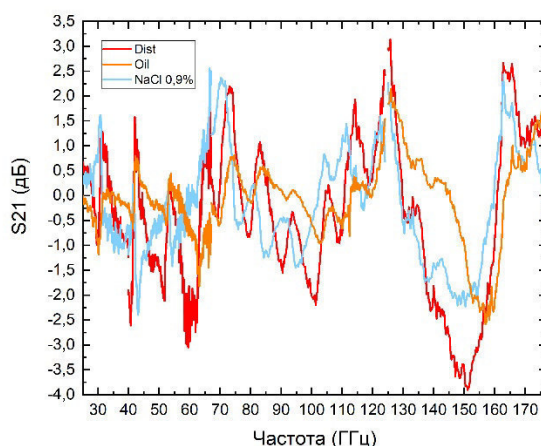


Рис. 4. Спектры отражения образцов жидкостей (дистиллированной воды, масла и 0,9% водного раствора NaCl) в пипетках Сали в полосе частот 25-177 ГГц

**Заключение.** На рисунках 1 и 2 видно, что существуют характерные резонансы на частотах 85 ГГц и 110 ГГц для дистиллированной воды и 0,9% водного раствора NaCl, подобные резонансы имеются и у масла, но с отклонением 1-2 ГГц. Необходимо исключить влияние переотражений электромагнитной волны непосредственно из-за цилиндрической формы образцов. На рисунках 3 и 4 можно наблюдать заметное смещение резонанса, возникающего в капилляре пипетки Сали на частоте 70 ГГц, в зависимости от наполнителя капилляра. Данный эффект может быть связан с резонансом в стенке капилляра, частота этого резонанса смещается в зависимости от изменения граничных условий на ее внутренней границе.

Выражаю благодарность «Центру коллективного пользования радиоизмерений ТГУ», Дорожкину Кириллу Валерьевичу за помощь в сборе экспериментальных данных при проведении данного исследования.

Хочу выразить особую благодарность Дорофееву Игорю Олеговичу, доценту кафедры радиоэлектроники радиофизического факультета ТГУ, за значимые замечания и важнейшие советы при проведении исследований для данной работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Классификация и состав пластовых вод [Электронный ресурс]. – 2019. – URL: <https://www.vo-da.ru/articles/ochistka-plastovoj-vody/klassifikaciya> (дата обращения: 14.03.2021).

УДК 538.971

**ОСОБЕННОСТИ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ В НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
СЛОЯХ Zr/Nb**А. Ломыгин<sup>1</sup>, К. Siemek<sup>2</sup>Научный руководитель: к.т.н. Р.С. Лаптев<sup>1</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований,

Россия, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980

E-mail: lomyginanton141@gmail.com

**CHARACTERISTICS OF THE ANNIHILATION OF POSITRONS IN NANOSIZED METAL  
COATINGS Zr/Nb**A. Lomygin<sup>1</sup>, K. Siemek<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Ph.D. R.S. Laptev<sup>1</sup><sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050<sup>2</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Russia, Dubna, Joliot-Curie St., 6, 141980

E-mail: lomyginanton141@gmail.com

**Abstract.** *New technologies for producing structural materials that are resistant to hydrogen and radiation damage are pressing problems in materials science. Hydrogen damage and radiation degradation are important factors limiting the fatigue life of structural materials. One promising alternative in developing radiation-hydrogen-resistant materials with improved physical and mechanical properties is the application of nanoscale metal coatings (NMC). The current work is devoted to studying positron annihilation in NMC Zr/Nb with different thicknesses of individual layers, Zr and Nb.*

**Введение.** Наноразмерные многослойные покрытия (НМП) все чаще используются в энергетике, электронике, машиностроении, оптике, биотехнологиях и других отраслях промышленности. Причиной этого является возможность значительного изменения физико-механических свойств и коррозионной стойкости конструкционных материалов. Изменения толщины и состава слоев могут привести к повышению прочности, твердости и формированию нанокомпозита с широким спектром функциональных назначений. Наибольшее структурное несоответствие кристаллических решеток имеют гексагонально-кубические системы (ГПУ/ОЦК и ГПУ/ГЦК). Кроме того, системы ГПУ/ОЦК имеют потенциал для создания радиационно-стойких композитов. Большое расхождение позволяет некогерентным и полукогерентным границам систем ГПУ/ОЦК быть эффективным поглотителем радиационных дефектов и барьером для распространения дислокаций во время деформации, как показано в последних исследованиях [1, 2].

Целью данной работы был сравнительный анализ особенностей аннигиляции позитронов в монослоях Zr, Nb, а также в НМП Zr/Nb с различной толщиной индивидуальных слоев.

**Материалы и методы.** Образцы были исследованы с помощью спектрометрии доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) с использованием переменной энергии позитронов в ОИЯИ ЛЯП в г. Дубна. Использовался моноэнергетический пучок позитронов диаметром 5 мм с интенсивностью  $106 \text{ e}^+/\text{s}$ . Энергия позитронов варьировалась от 0,1 кэВ до 30 кэВ. Аннигиляционное  $\gamma$ -излучение регистрировалось детектором HPGe с энергетическим разрешением 1,20 кэВ, интерполированным для энергии 511 кэВ. Полученные спектры ДУАЛ были проанализированы путем оценки параметров  $S$  и  $W$  аннигиляционной линии, а также графического представления  $R$  параметра как функции  $S=f(W)$ .

**Результаты.** На рисунке 1 изображена зависимость  $S$ ,  $W$  параметра от энергии позитронов для НМП Zr/Nb со средней толщиной слоев  $100 \pm 10 \text{ нм}$ ,  $50 \pm 5 \text{ нм}$ , а также монослойные покрытия Zr и Nb.

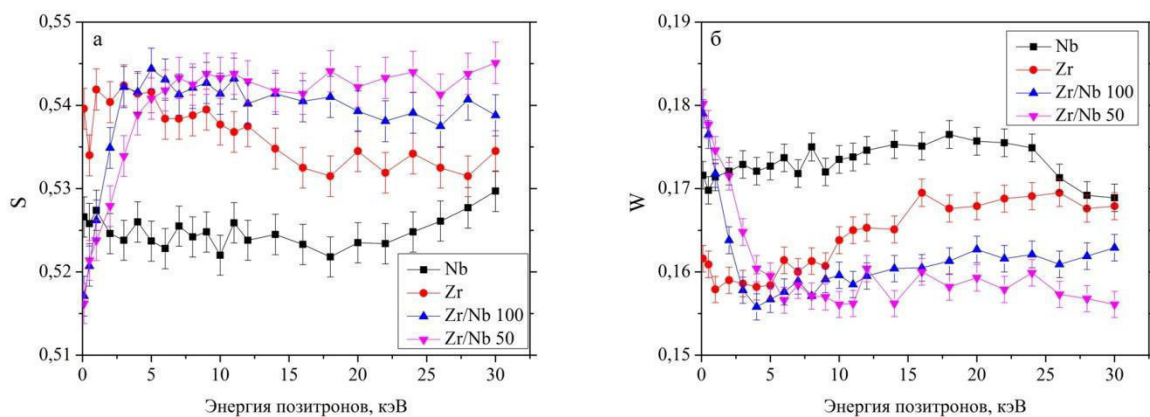


Рис. 1. График зависимости  $S$  параметра (а) и  $W$  параметра (б) от энергии позитронов НМП Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев  $100 \pm 10 \text{ нм}$  и  $50 \pm 5 \text{ нм}$ , а также монослойных покрытий Zr и Nb

На рисунке 2 изображена зависимость  $S$ ,  $W$  параметра от энергии позитронов для НМП Zr/Nb со средней толщиной слоев  $25 \pm 2 \text{ нм}$ ,  $10 \pm 1 \text{ нм}$ , а также монослойные покрытия Zr и Nb.

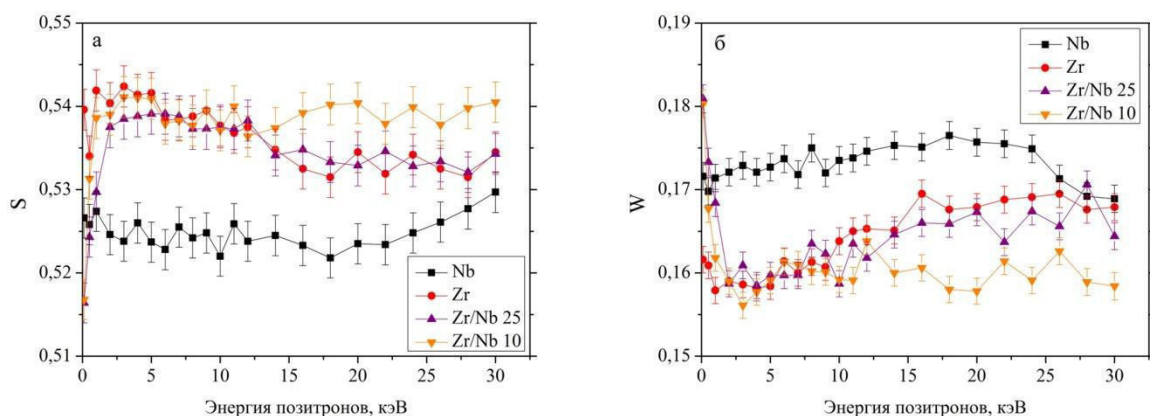


Рис. 2. График зависимости  $S$  параметра (а) и  $W$  параметра (б) от энергии позитронов для НМП Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев  $25 \pm 2 \text{ нм}$  и  $10 \pm 1 \text{ нм}$ , а также монослойных покрытий Zr и Nb

Анализируя полученные кривые на рисунках 1 и 2, можно сделать вывод, что параметры  $S$  и  $W$  НМП Zr/Nb по значениям ближе к параметрам монослойного покрытия Zr. Из графиков видно, что при толщинах менее 100 нм, практически все позитроны аннигилируют в окрестности Zr, за счет

селективного захвата позитронов, поскольку в этом случае длина диффузии позитронов ( $\sim 50$  нм) превышает либо сопоставима с толщиной индивидуальных слоев, а сродство позитронов к Zr больше, чем к Nb на 26 %. На рисунке 3 изображена зависимость S параметра от W параметра НМП Zr/Nb и монослойных покрытий Zr и Nb.

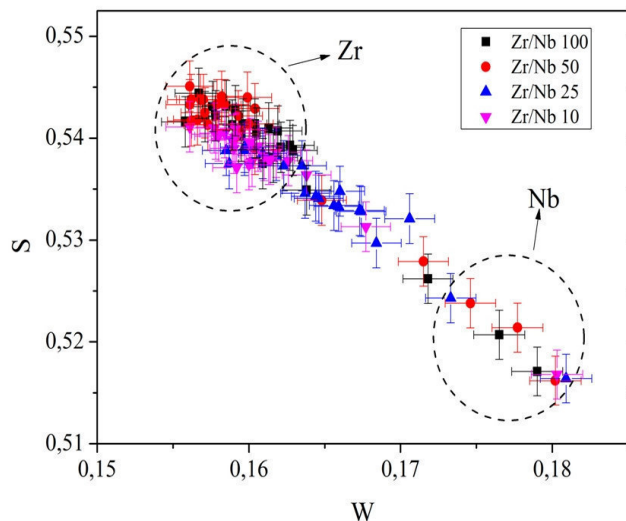


Рис. 3. График зависимости S параметра от W параметра для НМП Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев  $100 \pm 10$  нм,  $50 \pm 5$  нм,  $25 \pm 2$  нм,  $10 \pm 1$  нм

Как видно из рисунка 3, все экспериментальные значения лежат на прямой линии, что свидетельствует об одном преобладающем типе захвата позитронов, а именно вблизи границы.

**Закключение.** Послойный анализ аннигиляции позитронов в НМП Zr/Nb показал, что увеличение толщины индивидуальных слоев приводит к изменению аннигиляционных параметров. Если толщина индивидуального слоя в НМП Zr/Nb меньше или равна длине диффузии позитронов, то позитроны преимущественно аннигилируют вблизи Zr на границы раздела. Увеличение толщины монослоев до 100 нм, приводит к увеличению вероятности аннигиляции позитронов в области Nb.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10343).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Callisti M., Lozano-Perez S., Polcar T. Structural and mechanical properties of  $\gamma$ -irradiated Zr/Nb multilayer nanocomposites // Materials Letters. – 2016. – Vol. 163. – P. 138-141.
2. Laptev R. et al. Effect of Proton Irradiation on the Defect Evolution of Zr/Nb Nanoscale Multilayers // Metals. – 2020. – Vol. 10., №. 4. – P. 535.



УДК 538.91

**ANALYSIS OF BINARY PHASE DIAGRAMS TI-NI-MO BASED SYSTEM**

O. Mamazakirov, N.V. Artyukhova, S.G. Anikeev

Scientific Supervisor: PhD S.G. Anikeev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050

E-mail: [oubek55@gmail.com](mailto:oubek55@gmail.com)

**АНАЛИЗ БИНАРНЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЙ НА ОСНОВЕ TI-NI-MO**

О. Мамазакиров, Н. В. Артюхова, С. Г. Аникеев

Научный руководитель: к.ф.-м.н. С. Г. Аникеев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [oubek55@gmail.com](mailto:oubek55@gmail.com)

**Аннотация.** В статье проводится анализ диаграмм двойных систем  $Ti-Ni$ ,  $Ti-Mo$ ,  $Ni-Mo$  с целью создания коррозионно-устойчивых материалов на основе системы  $Ti-Ni-Mo$  для применения в технике. Рассмотрены фазовые продукты реакционного синтеза на основе порошковой системы  $Ti$ ,  $Ni$  и  $Mo$ . Установлено, что к основным интерметаллическим соединениям относятся фазы:  $\alpha$ -,  $\beta$ - $Ti$ ,  $Ti_2Ni$ ,  $Ti_4Ni_2O$ ,  $TiNi$ ,  $TiNi_3$ ,  $Ti_3Ni_4$ ,  $Ti_2Ni_3$ ,  $\gamma$ - $Ni$ ,  $Mo$  ( $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$ -фазы),  $MoNi(\delta)$ ,  $MoNi_3(\gamma)$ ,  $MoNi_4(\beta)$ .

**Introduction.** Research work in the direction of searching for new materials with an extended range of structural and physical-mechanical properties will make it possible to create technologies that are the basis for the innovative development of the domestic market for products and services. The development of new materials based on  $Ti-Ni-Mo$  in order to create high-strength corrosion-resistant materials for various applications of technology is a topical research issue. The choice of molybdenum is based on the fact that this chemical element has found wide application in modern industry, both as an alloying addition to various alloys in order to precisely change their properties, and as a structural component of the material in alloys with its large additives [1]. Molybdenum and its alloys are distinguished by a high modulus of elasticity, low temperature coefficient of expansion and good thermal stability. The main disadvantages of molybdenum and its alloys are low scale resistance, high brittleness of welded seams, and low ductility at low temperatures. Alloying elements increase the short-term strength of molybdenum and the greater the discrepancy between the sizes of molybdenum and dissolved metal atoms, the greater the short-term strength.

The existing disadvantages of the  $Mo$ -based materials can be compensated by joint use of titanium and nickel. The prospect for the development of the proposed new alloy of the  $Ti-Ni-Mo$  ternary system is confirmed by information on the increase in technological properties during thermomechanical procedures in the process of redistribution of the  $TiNiMo$  monolithic alloy [2]. The aim of this work is to study binary systems  $TiNi$ ,  $TiMo$ ,  $NiMo$  based alloys for creating porous materials based on the reaction powder system  $Ti-Ni-Mo$ .

**Results.** There are three stable compounds in the  $Ti-Ni$  system:  $TiNi$  ( $B2$ -austenite,  $B19$ ,  $B19'$ ,  $R$ -martensite),  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi_3$ , as well as limited solid solutions based on  $\alpha$ -,  $\beta$ -titanium and  $\gamma$ -nickel (Fig. 1). Near the equiatomic composition, due to crystallization from the melt at a temperature 1240 °C, a  $TiNi(B2)$  phase with a

BCC structure is formed, which is called austenitic in the literature. The region of homogeneity of the  $B2$  structure is maximum at a temperature of 800 °C (the nickel concentration varies from 49 at. % to 53 at. %) And it narrows with decreasing temperature (49,5–51 at. % Ni). The following martensitic phases of the  $TiNi$  compound are known:  $B19$ ,  $B19'$ ,  $R$ . The  $Ti_2Ni$  compound has an FCC structure and is formed by a peritectic reaction at a temperature of 1015 °C. When the  $Ti_2Ni$  phase interacts with oxygen, the  $Ti_4Ni_2O$  phase is formed, which has similar crystal lattice parameters to  $Ti_2Ni$ . As can be seen from the phase diagram, at a temperature of 1378 °C, a nickel-enriched  $TiNi_3$  phase with a hexagonal structure is formed in the alloy. Three eutectic reactions proceed at 955, 1110, 1287 °C, eutectoid - at 770 °C [3].

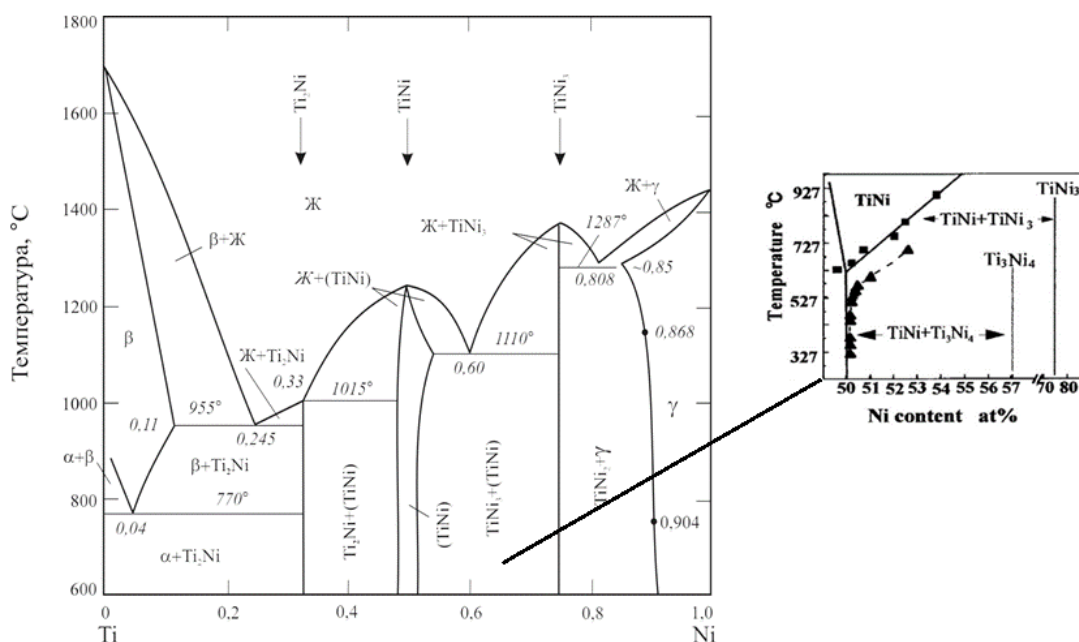


Fig. 1. Phase diagram of Ti–Ni system

There are also metastable phases  $Ti_3Ni_4$  and  $Ti_2Ni_3$  (Fig. 1). At a low temperature and a short aging time, a  $Ti_3Ni_4$  phase appears, while at a higher temperature and a longer aging time, a  $TiNi_3$  phase appears, and under intermediate conditions, a  $Ti_2Ni_3$  phase is formed. With prolonged aging, the  $Ti_3Ni_4$  and  $Ti_2Ni_3$  phases are absorbed in the matrix, and the amount and size of the  $Ti_2Ni_3$  and  $TiNi_3$  phases increase. Thus, the phases  $Ti_3Ni_4$  and  $Ti_2Ni_3$  are intermediate phases, and diffusion transformations occur in the following order with increasing temperature and aging time, with  $TiNi_3$  being an equilibrium phase [3, 4]:  $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ .

In the  $Ti-Mo$  system, a continuous series of solid solutions is formed between  $Mo$  and  $\beta-Ti$ . The state diagram of the system (Fig. 2, a) shows a monotonic increase in the melting temperature: for  $Ti$  – 1670 °C,  $Mo$  – 2623 °C. The introduction of  $Mo$  into  $Ti$  lowers the temperature of the polymorphic  $\alpha \leftrightarrow \beta$  transformation for titanium from 882 °C to 650 °C at 14 at. %  $Ti$  [1, 4, 5]. There is a region of decomposition of a solid solution ( $\beta-Ti, Mo$ ) at 795 °C and a concentration of 0,2 at%  $Mo$  into solutions  $\beta_1$  and  $\beta_2$ . And at a  $Mo$  concentration of 20–30 %, this temperature drops to 695 °C. The solubility of  $Mo$  in ( $\alpha-Ti$ ) at this temperature is no more than 0,4 at. % [2, 4, 7]. After quenching in a solid solution ( $\beta-Ti, Mo$ ), metastable phases  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  are formed with a  $Mo$  content of up to 2 at. % and 2–6,9 at. % respectively. The decomposition of the metastable  $\beta$ -phase results in the formation of an intermediate  $\omega$ -phase with a  $Mo$  content of 4 to 15 at. %. An increase in the  $Mo$  content decreases the lattice parameter of the solid solution  $\alpha$  [1, 4, 5].

In the *Ni–Mo* system, there are three stable intermediate phases *MoNi*( $\delta$ ), *MoNi*<sub>3</sub>( $\gamma$ ), *MoNi*<sub>4</sub>( $\beta$ ) and solid solutions based on *Mo* and *Ni* (Fig. 2, b). *MoNi*( $\delta$ ) is formed by a peritectic reaction at a temperature  $1362 \pm 4$  °C and has a homogeneity range of 47,5–52,3 at. % *Ni*. The system undergoes two peritectoid reactions with the formation:  $\delta + \text{Ni} \rightarrow \text{MoNi}_3(\gamma)$ ,  $\gamma + \text{Ni} \rightarrow \text{MoNi}_4(\beta)$  at temperatures of  $910 \pm 5$  °C and  $870 \pm 5$  °C, with a homogeneity interval of 75–76 at. % *Ni*, and 80–81.1 at. % *Ni*, respectively. Between  $\delta$  and (*Ni*), a eutectic is formed at a temperature  $1318 \pm 4$  °C and a concentration  $65 \pm 0,5$  at. % *Ni*. The maximum solubility of *Mo* in *Ni* is 28,4 at. % at the temperature of the eutectic [1, 4, 5].

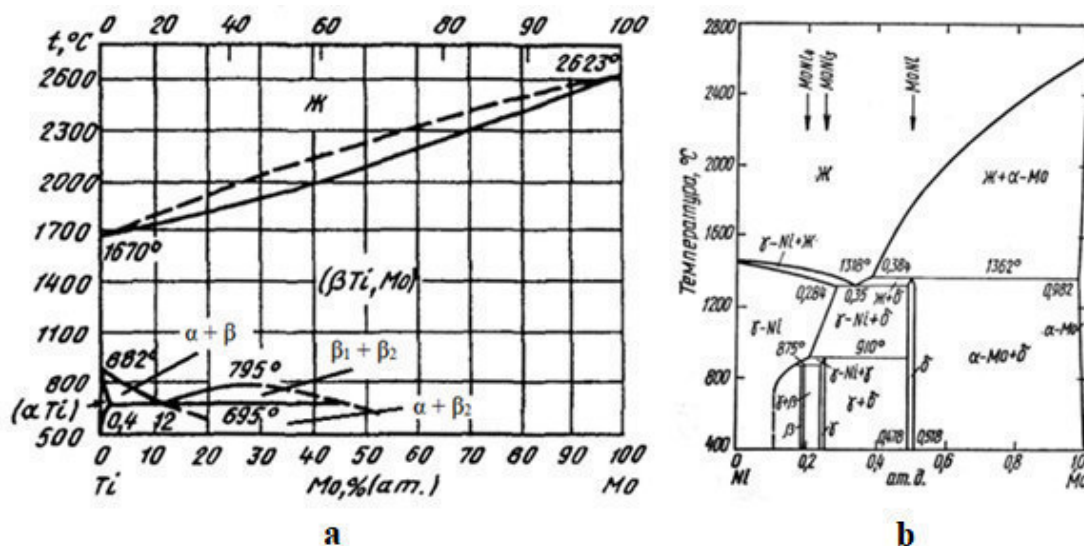


Fig. 2. Phase diagrams of systems: a – Ti–Mo; b – Ni–Mo

**Conclusion.** The phase products of the reaction synthesis of binary phase diagrams based on the Ti, Ni, and Mo powder system were considered. It was found that the main intermetallic compounds are phases:  $\alpha$ -,  $\beta$ -Ti, *Ti*<sub>2</sub>*Ni*, *Ti*<sub>4</sub>*Ni*<sub>2</sub>*O*, *TiNi*, *TiNi*<sub>3</sub>, *Ti*<sub>3</sub>*Ni*<sub>4</sub>, *Ti*<sub>2</sub>*Ni*<sub>3</sub>,  $\gamma$ -*Ni*, *Mo* ( $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$ -phases), *MoNi* ( $\delta$ ), *MoNi*<sub>3</sub> ( $\gamma$ ), *MoNi*<sub>4</sub> ( $\beta$ ).

This research was supported by the Council of the President of the Russian Federation Grant MK-448.2020.8

## REFERENCES

1. Zakharov A.M. State diagrams of binary and ternary systems. – M.: Metallurgy, 1990. – 240 p.
2. Gropyanov, A.V., Sitov, N.N., Zhukova, M.N. State diagrams of binary alloys // Guidelines for laboratory work in materials science, 2015 – 22 p.
3. Otsuka, K. Physical metallurgy of Ti–Ni – based shape memory alloys // Progress in materials science. – 2005. – Vol. 50, no. 5. – P. 511–678.
4. Berezovskaya, V.V., Ozerets, N.N. State diagrams of binary systems. – Ural Publishing House, 2nd ed., 2018. – 200 p.
5. Bannykh, O.A., Budberg, P.B., Alisova S.P. et al. State diagrams of binary and multicomponent systems based on iron // Metallurgy. – 1986. – 440 p.

УДК 533.9:678.02

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ PLLA СКАФФОЛДОВ МЕТОДОМ DC МАГНЕТРОННОГО  
РАСПЫЛЕНИЯ ТИТАНОВОЙ МИШЕНИ В СМЕСИ РАБОЧИХ ГАЗОВ**П.В. Марьин

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [mpbullet@mail.ru](mailto:mpbullet@mail.ru)**PLLA SCAFFOLDS MODIFICATION BY DC MAGNETRON SPUTTERING OF TITANIUM  
TARGET IN A MIXTURE OF WORKING GASES**P.V. Maryin

Scientific Supervisor: Associate Professor, PhD. S.I. Tverdokhlebov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [mpbullet@mail.ru](mailto:mpbullet@mail.ru)

**Abstract.** *In this work effect of an inert gases impurity in the plasma of a DC magnetron discharge arising from the sputtering of the titanium target in a nitrogen atmosphere on the morphology and chemical composition of electrospun PLLA scaffold was investigated. Scanning electron microscopy shown that the selected technological modes make it possible to modify polymer PLLA scaffolds without changing their morphological properties. X-ray fluorescence analysis method shown the stability of the chemical structure of the scaffold and the change in the titanium concentration depending on the gases atmosphere.*

**Введение.** Полимеры полимолочной кислоты (PLLA) в настоящее время широко используются для изготовления скаффолдов для тканевой инженерии благодаря своим физико-химическим и прочностным свойствам, а также широкому спектру способов переработки, среди которых наиболее распространен метод электроспиннинга. Однако использование полимеров полимолочной кислоты, сформированных методом электроспиннинга, ограничено высокой гидрофобностью поверхности, которая препятствует клеточной адгезии и пролиферации.

Нанесение тонких азотосодержащих пленок титана на поверхность скаффолдов позволяет изменять физико-химические свойства их поверхности. DC реактивное магнетронное напыление является одним из наиболее перспективных и универсальных методов формирования азотосодержащих покрытий титана, на свойства и скорость нанесения которых существенно влияют рабочие газы [1].

В работе для увеличения эффективности процесса модифицирования PLLA скаффолдов предложено использовать смесь азота с различными газами: гелием, неоном, аргоном, криптоном и ксеноном. Таким образом, целью работы являлось исследование влияния смеси рабочих газов на морфологию и химический состав PLLA скаффолдов.

**Экспериментальная часть.** Волокнистые PLLA скаффолды были сформированы на установке NANON-01A (MECC Co., Япония) из 4 (масс. %) прядильного раствора поли-L-молочной кислоты (PLLA) марки PL-18 (Purac, Нидерланды), растворенной в трихлорметане ( $\text{CHCl}_3$ ) (ЭКПОС, Россия). Для

удаления остаточного трихлорметана ( $\text{CHCl}_3$ ) перед процессом модифицирования скаффолды подвергались вакуумированию при остаточном давлении  $10^{-2}$  Па при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 10 часов. Модифицирование скаффолдов осуществляли в плазме DC магнетронного разряда, возникающего при распылении твердотельной титановой мишени (99,99 %) в атмосфере чистого азота ( $\text{N}_2$ ), и в смеси азота с гелием (He), неоном (Ne), аргоном (Ar), криптоном (Kr) и ксеноном (Xe) в соотношении 50%:50%, на универсальной магнетронной распылительной установке [2]. Площадь распыляемой мишени составляла  $224 \text{ см}^2$ . Морфологию биорезорбируемых скаффолдов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа QUANTA 200 3D (FEI, США). Изображения обрабатывали с помощью программного комплекса Image J 1.38 (National Institutes of Health, США). Химический состав скаффолдов исследовали методом рентгенофлуоресцентного (РФА) анализа (Shimadzu XRF 1800, Япония). Статистическая обработка полученных результатов проводилась с помощью пакета программ Statistica 6.0.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлены изображения PLLA скаффолдов, модифицированных в смеси различных газов, при 4000 кратном увеличении.

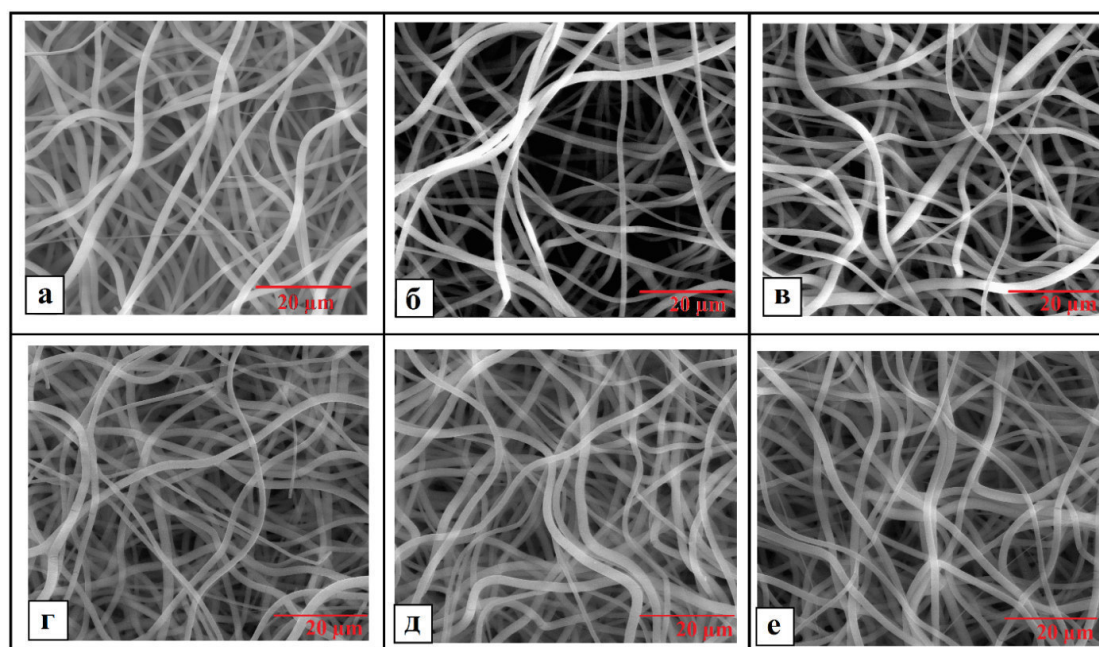


Рис. 1. СЭМ изображения PLLA скаффолдов, модифицированных в смеси различных газов: а – чистый  $\text{N}_2$ ; смесь  $\text{N}_2$  с газами: б – He, в – Ne, г – Ar, д – Kr, е – Xe

Как видно из представленных рисунков, морфология скаффолда представляет собой волокнистую структуру, в которой волокна имеют нерегулярную форму и не упорядочены, хаотично перепутаны между собой. Поверхность волокон гладкая, на ней не обнаруживаются дефекты в виде оплавлений, прожогов, капель и т.д., нет видимых дефектов и открытой пористости.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, демонстрирующие концентрации кислорода, углерода и титана в зависимости от газовой атмосферы, представлены в таблице 1.

Известно, что химический состав исходных PLLA скаффолдов представлен углеродом и кислородом – основными элементами полимерной цепи [3]. В результате обработки скаффолдов в плазме магнетронного разряда, возникающего при распылении титановой мишени в атмосфере чистого



азота и его смеси с различными инертными газами, на его поверхности определяется титан. Наименьшая концентрация Ti наблюдается для газовой смеси  $N_2+Ne$  и равна  $0,013 \pm 0,001$  масс. %, а наибольшая – для смеси  $N_2+He$ , равная  $0,022 \pm 0,001$  масс. %. Для газовых сред  $N_2$ ,  $N_2+Kr$ ,  $N_2+Xe$  и  $N_2+Ar$  концентрация титана не отличается.

Таблица 1

*Концентрация кислорода, углерода и титана на поверхности скаффолдов, модифицированных в различных газовых средах*

Газовая среда	Концентрация элементов, масс. %		
	O	Ti	C
$N_2$	$39,902 \pm 2,00$	$0,019 \pm 0,001$	$60,079 \pm 3,00$
$N_2+Kr$	$38,588 \pm 1,93$	$0,019 \pm 0,001$	$61,393 \pm 3,07$
$N_2+Xe$	$38,598 \pm 1,93$	$0,014 \pm 0,001^*$	$61,388 \pm 3,07$
$N_2+Ne$	$40,742 \pm 2,04$	$0,013 \pm 0,001^*$	$59,245 \pm 2,96$
$N_2+He$	$39,974 \pm 2,00$	$0,022 \pm 0,001^*$	$60,005 \pm 3,00$
$N_2+Ar$	$39,858 \pm 1,99$	$0,017 \pm 0,001$	$60,125 \pm 3,01$

*\*( $p < 0,05$ ) в сравнении с контрольным образцом*

Наиболее эффективное распыление титановой мишени в газовой среде  $N_2+He$ . При этом концентрация углерода и кислорода достоверно не изменяется, что свидетельствует о стабильности химической структуры материала. Отсутствие в спектрах рефлексов, соответствующих азоту, объясняется тем, что его концентрация находится ниже предела чувствительности прибора и происходит перекрытие его линии более интенсивными линиями углерода и кислорода.

**Заключение.** Таким образом, продемонстрирована возможность использования смеси рабочих газов для модифицирования PLLA скаффолдов в плазме DC магнетронного разряда, возникающего при распылении титановой мишени. Исследования влияния смеси рабочих газов на морфологию и химический состав модифицированных скаффолдов, показали, что при выбранных технологических режимах морфологические характеристики скаффолдов достоверно не изменяются. При этом наибольшая концентрация титана наблюдается для соотношения  $N_2+He$  ( $0,022 \pm 0,001$  масс. %), а наименьшая для соотношения  $N_2+Ne$  ( $0,013 \pm 0,001$  масс. %). Для газовых сред  $N_2$ ,  $N_2+Kr$ ,  $N_2+Xe$  и  $N_2+Ar$  концентрация титана на поверхности скаффолда достоверно не отличается.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта Аспиранты (договор № 20-32-90133).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // Vacuum. – 2000. – V. 56., №. 3. – P. 159-172.
2. Bolbasov E.N. et al. The use of magnetron sputtering for the deposition of thin titanium coatings on the surface of bioresorbable electrospun fibrous scaffolds for vascular tissue engineering: A pilot study // Applied Surface Science. – 2017. – V. 398. – P. 63-72.
3. Bolbasov E.N. et al. Surface modification of electrospun poly-(L-lactic) acid scaffolds by reactive magnetron sputtering // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2018. – V. 162. – P. 43-51.



УДК 538.91

**ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ТИТАНА И НИКЕЛЯ  
В РЕЖИМЕ ЛИНЕЙНОГО НАГРЕВА**

Ма Сяоле

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Тюрин  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: [syaole1@tpu.ru](mailto:syaole1@tpu.ru)

**RESEARCH AND MODELING OF THE RELEASE OF HYDROGEN FROM TITANIUM AND  
NICKEL DURING LINEAR HEATING**

Ma Xiaole

Scientific Supervisor: Prof. Dr. Y.I. Tyurin  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave, 30, 634050  
E-mail: [syaole1@tpu.ru](mailto:syaole1@tpu.ru)

**Abstract.** *The paper describes a model of the release of hydrogen from metals, taking into account the diffusion transition of atoms from the bulk to the surface and the kinetic processes of recombination of atoms into molecules under linear heating conditions. With the help of Matlab, a numerical solution was obtained for a model of these processes and their comparison with experimental results was carried out.*

**Введение.** Поведение водорода в металлах является важной технической и научной задачей для широкого круга проблем фундаментального и прикладного характера, таких как водородное охрупчивание материалов, металлогидридные накопители водорода, водородопроницаемость мембран, защитные покрытия [1, 2]. Большинство интересных свойств систем металл-водород связано с малыми размерами атома водорода (0,5 Å). Водород, как самый маленький из всех атомов, обеспечивает формирование в металле водородной подсистемы с наиболее плотной упаковкой. Важно изучать кинетические процессы в системах металл-водород. В настоящей работе экспериментально исследовано термостимулированное газовыделение водорода из титана и никеля, и проведено моделирование процессов выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов с различными толщинами при термическом нагреве [3].

**Экспериментальная часть.** В работе для исследований были подготовлены образцы титан и никель с разными толщинами. Поверхности образцов были механически отшлифованы для удаления поверхностной оксидной пленки. Исследуемый никель был насыщены водородом электрохимическим методом при плотности тока 120 мА/см<sup>2</sup> в течение 20 часов в одномолярном растворе серной кислоты, титан насыщен водородом электрохимическим методом в одномолярном растворе серной кислоты в течение 6 часов при силе тока 200 мА/см<sup>2</sup>. После насыщения металлов водородом были измерены спектры термостимулированного газовыделения (ТСГВ) при линейном нагреве со скоростью 1 °С/с.

Экспериментальная установка [4] состоит из вакуумной системы, блока программируемого нагрева и измерительного online-комплекса. Вакуумная система обеспечивает безмасляную откачку и

получение предельного вакуума 10 – 7 Па. Температура образцов определялась с помощью хромель-алюмелевой термопары. Спектры термостимулированной десорбции водорода из образцов регистрировались квадрупольным масс-спектрометром MX-7304.



Рис. 1. а – экспериментальные результаты и расчетные зависимости по термостимулированному газовыделению водорода из пластинок титана различной толщиной (1 –  $d = 0,17$  мм,  $T_{\max} = 607$  °C; 2 –  $d = 0,50$  мм,  $T_{\max} = 638$  °C; 1 –  $d = 1,05$  мм,  $T_{\max} = 673$  °C); б – зависимость температуры  $T_{\max}$  достижения максимума термостимулированного газовыделения от толщины образца титана



Рис. 2. а – экспериментальные результаты и расчетные зависимости по термостимулированному газовыделению водорода из пластинок никеля различной толщиной (1 –  $d = 0,05$  мм,  $T_{\max} = 237$  °C; 2 –  $d = 0,10$  мм,  $T_{\max} = 285$  °C; 1 –  $d = 0,20$  мм,  $T_{\max} = 340$  °C); б - зависимость температуры  $T_{\max}$  достижения максимума термостимулированного газовыделения от толщины образца никеля

На рис. 1а, б показаны экспериментальные и расчетные зависимости для термостимулированного газовыделения водорода из пластинок титана и никеля различной толщины.

**Моделирование.** Диффузионную составляющую опишем одномерным уравнением диффузии [3]:

$$\begin{cases} \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} \\ D(t) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)}\right) \end{cases},$$

где  $T_0$  – исходная температура образца,  $\beta$  – скорость нагрева (град/с),  $k$  – постоянная Больцмана,  $D_0$  – предэкспотенциальный фактор,  $E_a$  – энергия активации диффузии.

Для титана с учетом процессов диффузии и рекомбинации атомов водорода на поверхности можно позволять описание кривых ТСГВ при граничном условии:

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = K_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{рек}}}{kT}\right) n(\pm \frac{d}{2}, t)^2,$$

где  $E_{\text{рек}}$  – энергия активации диффузионной рекомбинации,  $K_0$  – предэкспотенциальный фактор,  $n(\pm d/2, t)$  – концентрация водорода на поверхности.

Учитывая сходство элементов в одной группе, делаем моделирование десорбции водорода из никеля с помощью модели выхода водорода из палладия [3]. При моделировании учитывали диффузию

водорода, диффузионную рекомбинацию водорода на поверхности и десорбцию образованной молекулы водорода из поверхности, используемое граничное условие для никеля:

$$\begin{cases} \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = -v_{\text{диф}} n(\pm \frac{d}{2}, t) \sigma_1 N \\ \frac{dN_1}{dt} = -v_{\text{диф}} n(t) \sigma_1 N - 2KN_1^2(t) \\ \frac{dN_2}{dt} = KN_1^2(t) - v_{\text{дес}} N_2(t) \\ N + N_1 + N_2 = N_0 \end{cases}$$

где  $v_{\text{диф}}$  – скорость диффузии водорода из объёма на поверхность,  $\sigma_1$  – сечение захвата,  $N_1$  – концентрация атомов водорода на поверхности,  $N_2$  – концентрация молекул водорода на поверхности,  $N_0$  – полное число мест адсорбции,  $N$  – свободное место на поверхности,  $K$  – скорость рекомбинации,  $v_{\text{дес}}$  – скорость десорбции молекулы водорода.

При расчете используется метод конечных элементов, разработана программа на основе MATLAB. Полученные расчетные результаты для титана и никеля представлены на рис. 1а,б. Используемые параметры при моделировании представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры для описания кривых ТСГВ титана и никеля

Ti	$D_0, 10^3 \cdot \text{см}^2/\text{с}$	$E_{\text{диф}}, \text{эВ}$	$E_{\text{к}}, \text{эВ}$	$K_0$
	10	0,55	3	$8 \cdot 10^{-9}$
Ni	$D_0, 10^3 \cdot \text{см}^2/\text{с}$	$E_{\text{диф}}, \text{эВ}$	$E_{\text{к}}, \text{эВ}$	$K_0, \text{см}^2/\text{с}$
	7,2	0,5	0,32	$10^{-3}$
	$\sigma_1, \text{см}^2$	$E_1, \text{эВ}$	$E_{\text{дес}}, \text{эВ}$	$v_{\text{дес}}, \text{с}^{-1}$
	$2,3 \cdot 10^{-13}$	0,35	0,41	$2,5 \cdot 10^8$

**Заключение.** Проведены экспериментальное исследование и моделирование процессов термостимулированного газовыделения водорода из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов. Для титана важные стадии, которые лимитируют десорбцию водорода, это диффузия и диффузионная рекомбинация водорода на поверхности. Для никеля при моделировании учтены диффузионные процессы выхода водорода на поверхность и кинетические процессы захвата, рекомбинация атомов водорода на поверхности и десорбции образовавшихся молекул водорода с поверхности в вакуум.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schlapbach L., Züttel. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Edt. M. Hirscher. — Wiley–VCH, 2010. — 353 p.
- Zaika Yu.V, Denisov E.A., Rodchenkova N.I. Model of hydrogen diffusion in titanium with the formation of hydride phases // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1400, Issue 4. – P. 044036.
- Tyurin, Y.I., Sytchenko, V.S., Nikitenkov, N.N., Zhang, H. Chernov, I.P. Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44(36). – P. 20223-20238.
- Никитенков Н.Н., Хашхаш А.М., Шулепов И.А., Хоружий В.Д., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Кудрявцева Е.Н. Установка для исследования радиационного и термического выделения газов из неорганических материалов // Приборы и техника эксперимента. – 2009, № 6. – С. 110–115.

УДК 539.194:681.785

**HIGH RESOLUTION RO-VIBRATIONAL ANALYSIS OF THE  $\nu_3$  FUNDAMENTAL OF  
CHLORINE DIOXIDE  $^{16}\text{O}^{35}\text{CL}^{16}\text{O}$** M.A. Merkulova

Scientific Supervisor: Prof., PhD O.V. Gromova

English Language Supervisor: L.M. Bolsunovskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: [mam36@tpu.ru](mailto:mam36@tpu.ru)**КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ  
ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ПОЛОСЫ  $\nu_3$  ДИОКСИДА ХЛОРА  $^{16}\text{O}^{35}\text{CL}^{16}\text{O}$** М.А. Меркулова

Научный руководитель: профессор, PhD О.В. Громова

Консультант по английскому языку: Л.М. Болсуновская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [mam36@tpu.ru](mailto:mam36@tpu.ru)

**Аннотация.** С использованием Фурье-спектрометра Bruker IFS 125 HR была зарегистрирована колебательно-вращательная структура полосы  $\nu_3$  молекулы  $\text{ClO}_2$  с разрешением  $0,0015 \text{ см}^{-1}$ . Данная полоса была проанализирована с использованием улучшенной модели эффективного Гамильтониана и разработанной новой компьютерной программой для анализа колебательно-вращательных спектров молекул свободных радикалов с открытой оболочкой, учитывающей спин-вращательные взаимодействия. Более 4200 переходов, принадлежащих данной полосе, были проинтерпретированы с максимальными значениями  $N^{\text{max}} = 68$  и  $K_a^{\text{max}} = 21$ , что впоследствии было использовано для определения набора из 13 спектроскопических параметров исследуемого колебательного состояния. Среднеквадратичное отклонение составило  $d_{\text{rms}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

**Introduction.** The chlorine dioxide molecule is interesting both from a theoretical point of view, since it is one of the few stable molecules with the odd number of electrons, and from a more practical point of view, since it has been discovered in the stratospheric ozone hole of Antarctica. The observation of  $\text{OClO}$  was the first evidence of the role of chlorine in the ozone depletion cycle [1–3].

Chlorine dioxide is also of relevance in other contexts. Chlorine dioxide is used for bleaching wood pulp in combination with pure chlorine. It is the most used whitening method in the world. Chlorine dioxide is one of the most effective, fast-acting disinfectants, capable of eliminating bacteria, viruses, biofilms, molds, and spores. Its function as a biocide, algicide, fungicide, makes it a very powerful general disinfectant while at the same time being gentle with the items to be disinfected [4, 5].

**Materials and methods.** The recorded spectrum is presented in Fig. 1, the band center is positioned near the value of  $1110.104 \text{ см}^{-1}$ . The band under study is an  $a$ -type band; therefore, it is characterized by strong  $R$ -,  $P$ - and  $Q$ - branches. Transitions of the  $a$ -type satisfy the following selection rules:  $\Delta N = 0, \pm 1$ ;  $\Delta K_a = 0$  [6]. The

spectrum was interpreted using the combination difference method. The necessary data about vibrational-rotational energy levels of the ground state were taken from the work of our colleagues, which has not been published yet. As an illustration, Table 1 presents a small fragment of the determined vibrational-rotational  $b$ -type transitions for the  $\nu_3$  band, where  $N, K_a, K_c$  are quantum numbers of the ground vibrational state levels;  $N', K_a', K_c'$  are quantum numbers of the excited vibrational state levels; and  $\delta$  is the difference between the experimental value of the line positions and the theoretically calculated one.

Transitions identified for the band under study were then used for the determination of the vibrational state ( $\nu_3 = 1$ ) energy structure.

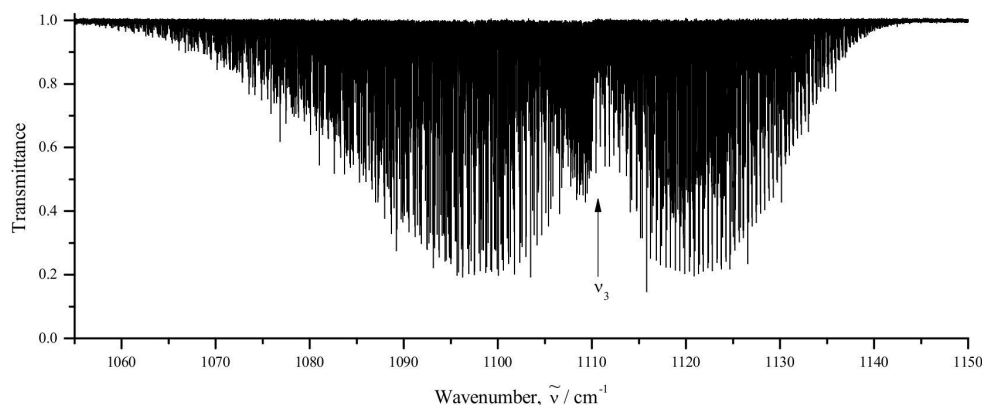


Fig. 1. Spectrum of the  $\text{ClO}_2$  molecule, where the  $\nu_3$  band is located

**Results.** Most of the lines in this band look like doublets due to the spin-rotation interaction present in this molecule. In addition, throughout the entire spectrum, there is a gradual splitting of the pairs of spin-rotation transitions, which complicated their interpretation. The data on these lines were included in the final fitting procedure with a relative weight of 0.5, or not included at all. As a result, a set of 13 spectroscopic parameters was determined, which is due to 1646 (1527 without taking into account lines with a relative weight of 0) energy levels. The root-mean-square deviation amounts to  $d_{\text{rms}} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Table 1

Fragment of determined transitions corresponding to the  $\nu_3$  band

$N K_a K_c$	$N' K_a' K_c'$	$J^*$	Line Position, $\text{cm}^{-1}$	$\delta \cdot 10^{-4}, \text{cm}^{-1}$
17 15 3	18 15 4	-	1095.3918	3
17 15 3	18 15 4	+	1095.3559	7
19 15 5	20 15 6	-	1094.0494	-1
19 15 5	20 15 6	+	1094.0198	-4
21 15 7	22 15 8	-	1092.6967	-12
21 15 7	22 15 8	+	1092.6714	-11

\* $J$  – total angular momentum  $J = N \pm 1/2$  including electron spin, where  $J = N + 1/2$  states labeled as "+", and states with  $J = N - 1/2$  as "-".

## REFERENCES

1. Solomon S. The mystery of the Antarctic ozone “hole” // Reviews of Geophysics. – 1988. – V. 26, no. 1. – P. 131-148.

2. Solomon S. et al. Visible spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica: 2. Observations of OCIO // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. – 1987. – V. 92, no. D7. – P. 8329-8338.
3. Solomon S. Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion // Nature. – 1990. – V. 347, no. 6291. – P. 347-354.
4. White, G.C. White's handbook of chlorination and alternative disinfectants. – Wiley; 5th edition, 2010. – 1062 p.
5. Finkelburg, W., Schumacher, H.J. Das Spektrum und das photochemische Verhalten des Chlordioxyds // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1931. – V. 1931. – P. 704-716.
6. Ortigoso, J. et al. The  $\nu_2$  and  $\nu_3$  bands and ground state constants of OCIO // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1992. – V. 155, no. 1. – P. 25-43.



УДК 666.3 – 127

**ПОЛУЧЕНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ НА  
ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ  $Ti_3SiC_2$**

Ю.Р. Мингазова, Е.П. Седанова

Научный руководитель: доцент, Е.Б. Кашкаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [yula.mingazova@mail.ru](mailto:yula.mingazova@mail.ru)

**PREPARATION OF GRADIENT COMPOSITES FROM PRECERAMIC PAPERS BASED ON THE  
MAX-PHASE  $Ti_3SiC_2$**

Y.R. Mingazova, E.P. Sedanova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof. SNSE, E.B. Kashkarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [yula.mingazova@mail.ru](mailto:yula.mingazova@mail.ru)

**Abstract.** *This article is devoted to fabrication of gradient  $Ti_3SiC_2$ -based composites using preceramic papers as a feedstock. The initial raw material is a stack of preceramic paper with a powder filler  $Ti_3SiC_2$ , the content of which varies from 60 to 90% every three layers. The composites were obtained by spark plasma sintering (SPS) method at 10 MPa pressure for 10 min holding time. The sintering temperature was 1523 K. The microstructure and phase composition of the obtained gradient composites were analyzed.*

**Введение.** В настоящее время одним из актуальных вопросов современных промышленных отраслей является создание новых композитных/композиционных материалов с заданными структурой и свойствами. Материалы на основе МАХ-фаз, в частности  $Ti_3SiC_2$ , обладают высокими электро- и теплопроводностью, высокой жесткостью в сочетании с низкой плотностью, проявляют высокую стойкость к окислению и тепловому удару [1]. Более того, данные материалы проявляют пластические свойства при высоких температурах и легко подвергаются механической обработке.

Одним из наиболее перспективных методов получения композитных материалов является метод искрового плазменного спекания (ИПС), который позволяет синтезировать материалы за короткий промежуток времени. Предполагается, что использование прекерамических бумаг в качестве исходного сырья позволит получать материалы и изделия сложной формы, а их физико-механические свойства будет возможно регулировать изменением состава бумаг и параметров их спекания.

В предыдущей работе [2] рассмотрено влияние доли порошкового наполнителя в прекерамической бумаге на микроструктуру и механические свойства получаемых композитов на основе  $Ti_3SiC_2$ . Показано, что, варьируя состав бумаги возможно получение композитов с различной микроструктурой (пористостью). В данной работе рассмотрена возможность получения материалов на основе  $Ti_3SiC_2$  с градиентом пористости методом ИПС прекерамических бумаг с порошковым наполнителем.

Целью данной работы является получение градиентных композитных материалов на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг с объемным содержанием порошкового наполнителя от 60 до 90 масс.% и исследование структуры и свойств полученных образцов.

**Материалы и методы исследования.** Прекерамические листы бумаги с порошковым наполнителем  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  были изготовлены с помощью бумагодельной машины D7 (Sumet Systems GmbH, Денклинген, Германия). Концентрация порошкового наполнителя в бумаге увеличивалась послойно от 60 % до 90 %, т.е. концентрация порошкового наполнителя в прекерамической бумаге увеличивается на 10 масс. % через каждые три слоя. Схема укладки продемонстрирована на рисунке 2.

Синтез композитных материалов на основе карбосилицида титана ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ) осуществлялся на установке искрового плазменного спекания Advanced Technology SPS 10-4. Преформа, состоящая из прекерамической бумаги, помещалась между двумя пуансонами в графитовую оснастку. Спекание осуществлялось в среде вакуума при температуре 1250 °C и давлении 10 МПа. Спеченные при указанном режиме образцы, представляют собой монолитные диски диаметром 20 мм.

Исследование фазового состава образцов осуществлялся методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S. Микроструктура и элементный состав полученных материалов анализировались методом СЭМ на микроскопе EVO 50 XVP. Твердость спеченных образцов определялась методом Виккерса, а параметр вязкости к разрушению образца рассчитывался на основании измерения размера образованных трещин [3].

**Результаты и обсуждение.** На рисунке 1 представлены результаты РСА полученного градиентного материала на основе МАХ-фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Анализ дифракционных данных выявил закономерность изменения содержания фаз в зависимости от доли органического наполнителя в прекерамической бумаге. Согласно полученным данным, обнаружено, что в продуктах спекания, кроме основной фазы карбосилицида титана, присутствует фаза карбида титана – в случае стороны образца  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -60%. По мере увеличения доли порошкового наполнителя от 60 до 90 % происходит увеличение содержания  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  с 15 до 32 % и снижение  $\text{TiC}$  с 85 до 49%, а также появление фазы  $\text{TiSi}_2$ . Снижение доли карбидной фазы  $\text{TiC}$  и перераспределение между фазами  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  и  $\text{TiSi}_2$  в композитах обусловлено снижением концентрации дополнительного углерода, образующегося в результате разложения органических (целлюлозных) волокон.

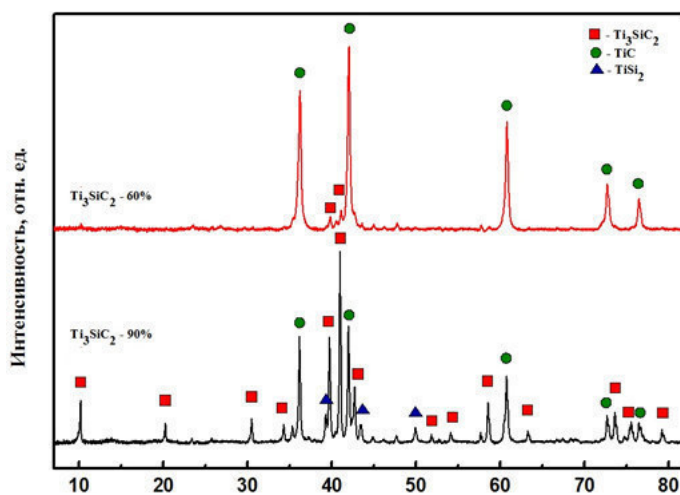


Рис. 1. Дифрактограммы поверхностей образца  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -60% (нижняя) и  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -90% (верхняя)

Анализ поперечного шлифа образца (рис.2) показал значительную разницу в микроструктуре материала в зависимости от концентрации порошкового наполнителя в прекерамической бумаге. Уменьшение доли порошкового наполнителя в исходном сырье ведет к увеличению его пористости и частичному разложению МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$ , что также подтверждается результатами РСА [2].

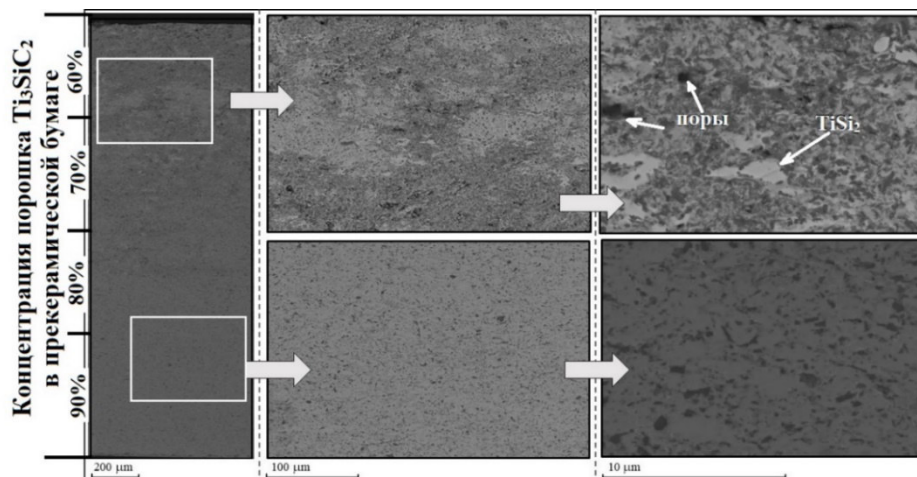


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного шлифа градиентного композита на основе  $Ti_3SiC_2$

Для исследования твердости образца был использован метод Виккерса и на основании полученных данных произведен расчет вязкости разрушения. Исходя из полученных данных, показатель твёрдости образца изменяется от 2,1 до 8,2 ГПа с ростом доли порошкового наполнителя с 60 до 90% соответственно. Вязкость разрушения с плотной стороны композита составила  $5,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

**Закключение.** В рамках исследования изучено влияние объемного содержания порошкового наполнителя в прекерамической бумаге на микроструктуру, фазовый состав и твердость градиентных материалов, полученных методом искрового плазменного спекания. Установлено, что повышение массовой доли порошкового наполнителя в исходной прекерамической бумаге приводит к увеличению содержания  $Ti_3SiC_2$  и снижению карбидной фазы. Укладка слоистых структур из прекерамических бумаг может быть использована для получения композитов с градиентом по составу и пористости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-19-00192.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сметкин А.А., Майорова Ю.К. Свойства материалов на основе МАХ-фаз (обзор) // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2015. – Т. 17. – №. 4.
2. Sedanov, E.P., Kashkarov, E.B., Syrtanov, M.S., Abdullina, K.R., Mingazova, Y.R., Lider, A.M., Travitzky, N. Influence of preceramic paper composition on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered  $Ti_3SiC_2$ -based composites // In J. Phys.: Conf. Ser. – 2020. – Vol. 1611, No. 1. – P. 012007.
3. Chantikul P. et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, strength method // Journal of the American Ceramic Society. – 1981. – V. 64., №. 9. – P. 539-543.

УДК 538.958

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СТРУКТУР ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА  
НА ОСНОВЕ ZNO И ZNS**Д.В. Митрофанов, А.А. Захаров

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Е.А. Бондаренко

Северо-Кавказский федеральный университет,

Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1, 355017

E-mail: danik-20@yandex.ru

**STUDY OF THE LUMINESCENT PROPERTIES OF CORE-SHELL STRUCTURES BASED  
ON ZNO AND ZNS**D.V. Mitrofanov, A.A. Zaharov

Scientific supervisor: PhD, E.A. Bondarenko

North-Caucasus Federal University, Russia, Stavropol, Pushkin Street 1, 355017

E-mail: danik-20@yandex.ru

**Abstract.** *In this work, the core-shell structures ZnO@ZnS and ZnS@ZnO were obtained by a chemical method. The effect of the phase composition on the intensity and shape of the photoluminescence of such structures has been studied.*

**Введение.** Структуры типа ядро-оболочка представляют собой особый класс наночастиц, состоящий из неорганического ядра и одного или нескольких неорганических оболочечных слоев. При этом важной особенностью таких структур является наличие границы раздела между материалом оболочки и ядра, которую можно рассматривать как гетероструктуру со свойственными ей механизмами переноса заряда.

Среди изучаемых структур типа ядро-оболочка особое внимание уделяется структурам на основе ZnO и ZnS, благодаря наличию у этих материалов уникальных оптических и люминесцентных свойств [1, 2]. В настоящее время уже разработаны методы формирования структур на основе ZnO@ZnS и ZnS@ZnO (первым указывается материал ядра), а также изучено влияние состава ядра (оболочки) на особенности поглощения и люминесценции [3]. При этом актуальным остается вопрос о влиянии относительного содержания фаз в ядре и оболочке на люминесцентные свойства таких структур. В настоящей работе проведено исследование люминесцентных свойств структур типа ядро-оболочка на основе ZnO@ZnS и ZnS@ZnO с различным содержанием фаз оксида и сульфида цинка.

**Материалы и методы исследования.** Синтез частиц ядра ZnS проводили путем смешивания 1 М растворов Na<sub>2</sub>S и Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в соотношении 1:1 при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. Полученный осадок отмывали и диспергировали в воде. Для формирования оболочки ZnO в сформированный раствор с частицами ZnS медленно добавляли 0,5 М раствор NaOH. Для изучения влияния объема оболочки на люминесцентные свойства получаемых структур использовали различное количество раствора щелочи 20, 28, 35 и 42 мл. Для получения частиц ядер ZnO смешивания 1 М растворы NaOH и Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. Для формирования оболочки ZnS в сформированный раствор с частицами ZnO медленно добавляли раствор Na<sub>2</sub>S, в соотношении 1:1:1, с различной концентрацией раствора – 0,2 М; 0,4 М; 0,6 М; 0,8 М; 1 М

соответственно, перемешивание продолжали еще в течение получаса. Полученные структуры отмывали в воде и этаноле, далее сушили при температуре 80°C в течение суток.

Структурный и фазовый анализ полученных материалов проводили на рентгеновском дифрактометре *PANalytical Empyrean*. Для измерения люминесцентных свойств использовался спектральный комплекс на базе монохроматора МДР-41 (ОАО Ломо).

**Результаты.** Как показали результаты рентгеноструктурного анализа в полученных образцах  $\text{ZnO@ZnS}$  и  $\text{ZnS@ZnO}$  присутствуют фазы оксида цинка, кристаллизованного в структуру вюрцита и сульфида цинка в структуру сфалерита. При этом введение различного количества раствора NaOH при получении структур на основе  $\text{ZnS@ZnO}$ , и  $\text{Na}_2\text{S}$  при формировании  $\text{ZnO@ZnS}$ , приводит к изменению относительного вклада рентгеновских рефлексов, ответственных за фазы сульфида и оксида цинка. На рисунке 1 показаны результаты по влиянию прекурсоров, участвующих в формировании оболочки, на фазовый состав полученных образцов.

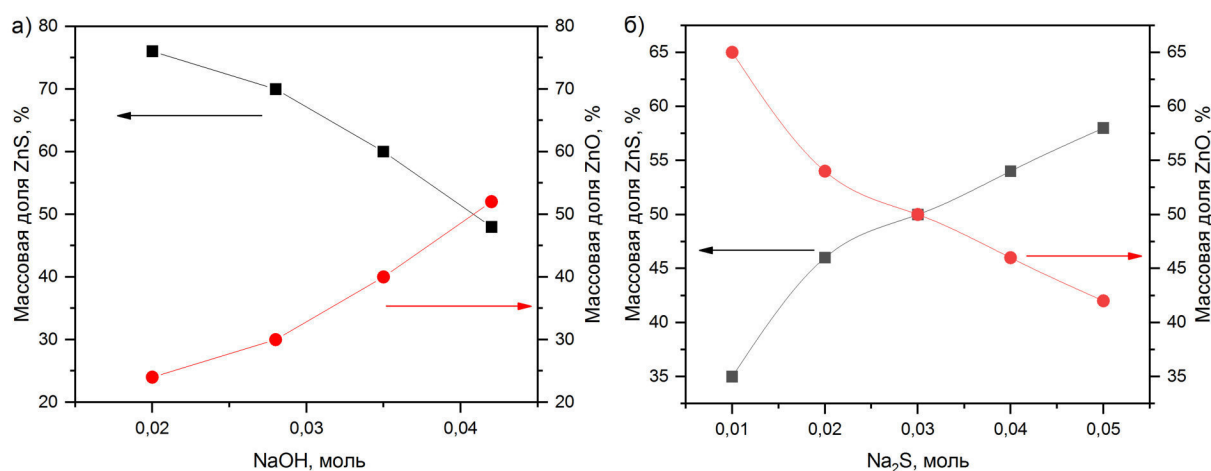


Рис. 1. Влияние количества прекурсоров, участвующих в формировании оболочки, на фазовый состав образцов на основе  $\text{ZnS@ZnO}$  (а) и  $\text{ZnO@ZnS}$  (б)

Как видно из этого рисунка, введение различного количества раствора NaOH при получении структур на основе  $\text{ZnS@ZnO}$ , приводит к росту массовой доли фазы оксида цинка. При этом увеличение концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  при формировании структур  $\text{ZnO@ZnS}$ , приводит к относительному росту концентрации массовой доли фазы сульфида цинка.

На втором этапе работы было проведено изучение фотолюминесценции полученных образцов, результаты этого исследования показаны на рисунке 2. Измерения проводились при фотовозбуждении ртутной линией с максимумом 365 нм.

Как видно из этого рисунка в случае структур  $\text{ZnS@ZnO}$  увеличение фазы оксида в оболочке не приводит к существенным изменениям в спектре люминесценции. Наблюдается небольшое смещение максимума в коротковолновую область, за которую могут быть ответственны собственные дефекты в сульфиде цинка. При этом наблюдаемая люминесценция в оранжевой области явно указывает на наличие процессов излучательной рекомбинации в оксиде цинка. В случае структур  $\text{ZnO@ZnS}$  ситуация иная, увеличение фазы сульфида в оболочке приводит к существенным изменениям формы спектра и

значительно сдвигает максимум люминесценции от оранжевой области в более коротковолновую за счет увеличения вклада синего свечения, за которое ответственен ZnS.

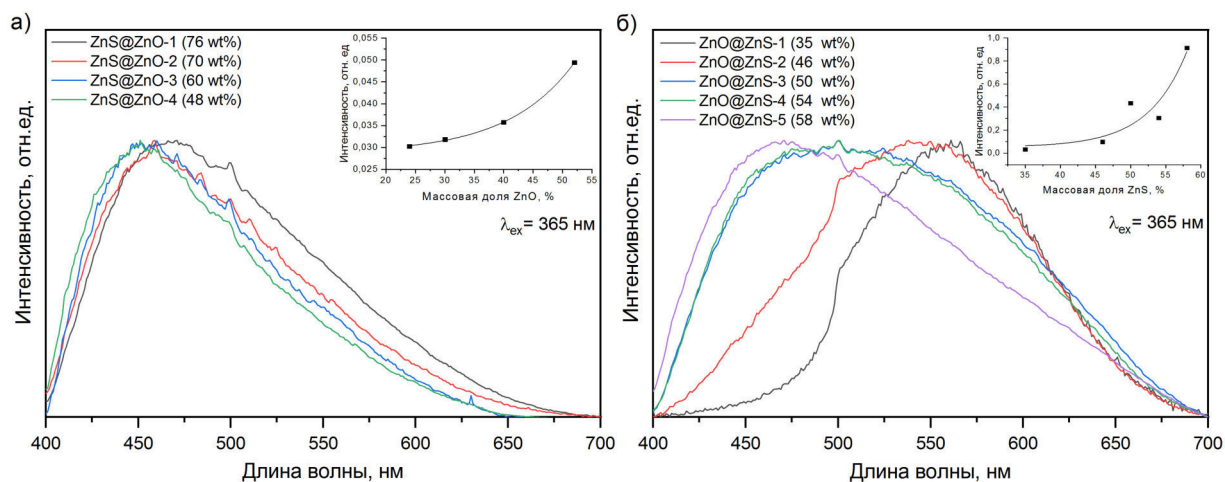


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов на основе ZnS@ZnO (а) и ZnO@ZnS (б), содержащие различные массовые доли материалов ядра и оболочки. (На вставках зависимости интенсивности фотолюминесценции от массовой доли ZnO в ZnS@ZnO и ZnS в ZnO@ZnS)

Кроме того, на вставках к спектрам (рисунок 2) показаны зависимости интенсивности люминесценции от массовой доли материала оболочки. Как видно из этих зависимостей у обоих структур наблюдается рост фотолюминесценции с увеличением массовой доли оболочки. При этом для ZnO-ZnS характерен более интенсивный рост фотолюминесценции (в десятки раз).

**Заключение.** Таким образом, в работе показано, что тип и массовая доля материала оболочки/ядра в структурах ZnO@ZnS и ZnS@ZnO оказывает различное влияние на форму спектров и интенсивность фотолюминесценции. Такие отличия можно связать с особенностями перераспределения энергии фотовозбуждения между материалами ядра и оболочки, а также с механизмом переноса заряда на границе раздела между сульфидом и оксидом цинка.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ozgur U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H. A Comprehensive review of ZnO materials and devices // Journal of applied physics. – 2005. – Vol. 98., № 4. – P. 041301.
2. Fang X., Zhai T., Gautam U.K., Li L., Wu L., Bando Y., Golberg D. ZnS nanostructures: From synthesis to applications // Progress in Materials Science. – 2011. – Vol. 56., № 2. – P. 175–287.
3. Lee J.K., Sun G.-J., Lee W.S., Keun S.H., Kim K.-K., Choi S.-B., Lee C. Ultraintense UV emission from ZnO-sheathed ZnS nanorods // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7., № 1. – P. 1-8.



УДК 538.9

**ГАЗОФАЗНЫЙ РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В ПЛАЗМЕ АНОМАЛЬНОГО  
ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА**

А.С. Митулинский, А.В. Хоробрый

Научный руководитель: к.т.н. С.А. Линник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [alexander.mitulinsky@yandex.ru](mailto:alexander.mitulinsky@yandex.ru)

**GAS-PHASE GROWTH OF DIAMOND MONOCRYSTALS IN THE PLASMA OF AN  
ABNORMAL GLOW DISCHARGE**

A.S. Mitulinsky, A.V. Horobry

Scientific Supervisor: Ph.D. S.A. Linnik

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [alexander.mitulinsky@yandex.ru](mailto:alexander.mitulinsky@yandex.ru)

**Abstract.** *In this work the growth of monocrystalline diamond samples was studied. Chemical vapor deposition method with plasma of an abnormal glow discharge was used for performing the growth. Monocrystalline diamond was used as a substrate. As a result of the experiment monocrystalline diamond plates were observed with thickness higher than the original substrate thickness.*

**Введение.** Алмаз – это материал с выдающимися свойствами, что делает его подходящим для многих применений. Поскольку природный алмаз не может выступать достаточным источником материала, в технике, в основном, используются синтетические алмазы, которые производятся методом высокого давления и температуры (НРНТ). Алмазы, произведенные данным методом, имеют включения, такие как азот, бор, кобальт и никель [1]. Контроль точечных дефектов в кристаллах, произведённых с помощью НРНТ метода является сложным, поэтому все большее внимание уделяется методу низкого давления – плазменно-химическому осаждению из газовой фазы (PACVD) [2].

Успехи по синтезу монокристаллического алмаза с помощью различных методов, таких как СВЧ химическое газофазное осаждение (MPCVD), осаждение методом горячей нити (HFCVD), осаждение при электрической дуге (Arc-jet CVD) и осаждение при тлеющем разряде (Glow discharge CVD) позволили получить монокристаллический алмаз толщиной в несколько миллиметров [3]. Однако, требования к размерам, чистоте и качеству кристаллов становятся все более труднодостижимыми, что предопределяет важность развития методов синтеза монокристаллических алмазов.

Целью данного исследования является изучение газофазного роста монокристаллического алмаза в плазме аномального тлеющего разряда.

**Экспериментальная часть.** В качестве подложек применялись полированные монокристаллические алмазные пластины толщиной 300 микрон и ориентацией (100). Рост алмазных эпитаксиальных пленок осуществлялся в плазмохимическом CVD-реакторе на основе тлеющего разряда, подробно описанного в работе [4].

Переменное напряжение разряда с прямоугольными импульсами использовалось при проведении эксперимента. Осциллограмма источника питания разряда установки показана на рисунке 1а). Благодаря использованию переменного напряжения, эрозия электродов значительно ниже, чем при использовании метода химического газофазного осаждения при постоянном токе, что оказывает влияние на однородность состава пленки.

В методе PACVD алмазы синтезируются с использованием активированных, богатых водородом газовых смесей  $H_2/CH_4$  при неравновесных условиях, в которых графит является стабильной формой углерода. Метильные радикалы ( $CH_3$ ), образующиеся при диссоциации метана, являются основным источником углерода для роста алмазной поверхности. Водород также диссоциирует в плазме на атомарный водород, который выполняет ключевую роль в кинетической стабилизации алмазной фазы, а также в травлении неалмазных углеродных фаз [5].

Во время эксперимента температура подложки варьировалась в пределах 800-900 °С и контролировалась посредством инфракрасного тепловизора. Регулировка протока газа осуществлялась с помощью расходомеров Bronkhorst El-Flow.

После нанесения толщина образцов повысилась с 300 микрон до 1 мм. Морфология и состав полученных образцов были изучены с помощью оптической микроскопии, сканирующей атомарно-силовой микроскопии и Рамановской спектроскопии.

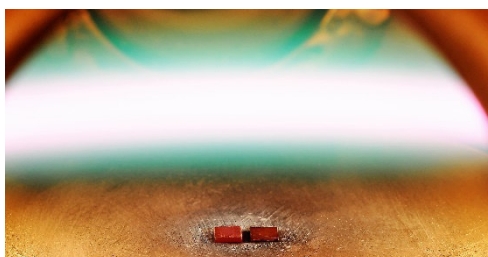
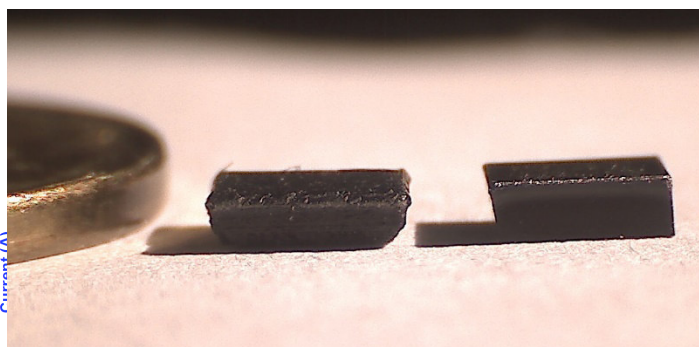
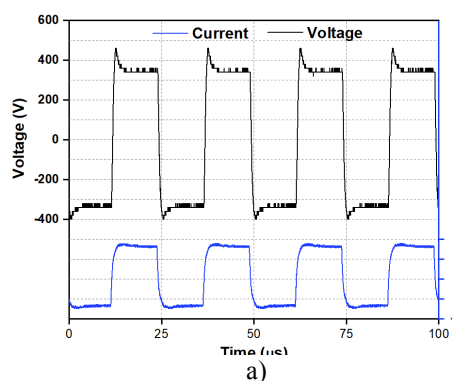


Рис. 1 – а) осциллограмма источника питания разряда; б) образцы с выращенной алмазной пленкой; в) изображение образцов в реакторе под действием плазмы

**Результаты.** Анализ снимков оптического микроскопа показал, что поверхность образцов является плоской и параллельной направлению подложки (100). Поверхность между слоями гладкая, без дефектов, что свидетельствует о качественном эпитаксиальном росте алмазных пленок в CVD реакторе.

Как следует из рисунка 2 а), пик на графике Рамановского спектра приходится на волновое число равное 1331, что соответствует монокристаллическому алмазу. Фоновые значения не вносят никаких искажений и график не имеет никаких других пиков, что свидетельствует об отсутствии каких-либо включений.

По результатам опытов был составлен экспериментальный график скорости роста монокристаллической алмазной пленки который представлен на рисунке 2б).

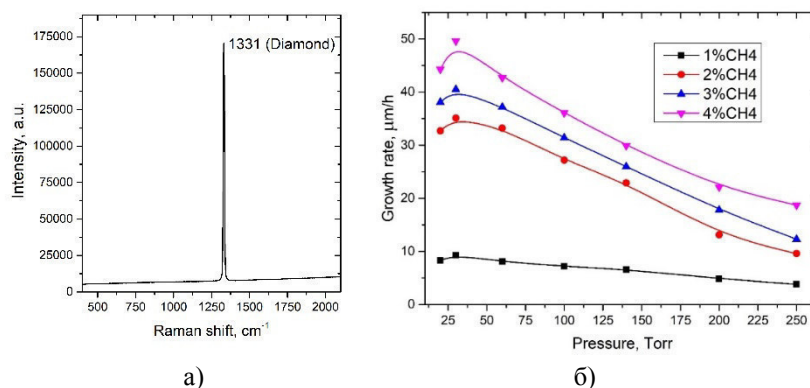


Рис. 2 – а) график Рамановского спектра; б) график скорости роста алмазной пленки

По графику наблюдается пик скорости напыления при давлении в 30 Торр. При изменении давления как в большую, так и в меньшую сторону скорость роста пленки снижается. Максимальная полученная скорость роста составляет 50 мкм/час.

**Заключение.** В ходе работы были выращены монокристаллические алмазные пленки методом газофазного химического осаждения. Данные морфологического и структурного анализа показали высокую степень качества осажденной пленки. Были построены зависимости скорости роста пленки в зависимости от давления синтеза и концентрации метана.

Исследование выполнено на базе Томского политехнического университета при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-72-10057).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meng Y., Newville M., Sutton S., Rakovan J., Mao H.-K.. Fe and Ni impurities in synthetic diamond // Am. Mineral. – 2003. – Vol. 88, № 10. – P. 1555-1559.
2. Tallaire A., Achard J., Silva F., Brinza O., Gicquel A. Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges // Composites Rendus Physique. – 2013. – Vol. 14, №2. – P. 169-184.
3. Silvia F., Achard J., Bonnin X., Brinza O., Michau A., Secroun A., De Corte K., Felton S., Newton M., Gicquel A.. Single crystal CVD diamond growth strategy by the use of a 3D geometrical model: Growth on (111) oriented substrates // Diamond & Related Materials. – 2008. – Vol. 17, № 1. – P. 1067-1075.
4. Lyu J.-L., Wang S.-L., Wang B., Nishimura K., Jiang N. Synthesis of multiple single crystal diamonds by DC-GD-CVD // Surface Engineering. – 2019. – Vol. 35., № 1. – P. 91-95.
5. Linnik S.A., Gaydaychuk A.V. Processes and parameters of diamond films deposition in AC glow discharge // Diamond & Related Materials. 2013; Sutharsini U. et al. Effect of two-step sintering on the hydrothermal ageing resistance of tetragonal zirconia polycrystals // Ceram. Int. – 2017. – Vol. 43, № 10. – P. 43-47.

УДК 669.146-157.84:539.563

**ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ  
ХРОМОМАНГАНЦЕВОЙ СТАЛИ**А.С. Михно<sup>1,2</sup>, М.Ю. Панченко<sup>2</sup>

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [nastia.mihno@yandex.ru](mailto:nastia.mihno@yandex.ru)**THE EFFECT OF THE MICROSTRUCTURE ON HYDROGEN EMBRITTLEMENT IN HIGH-  
NITROGEN CHROMIUM-MANGANESE STEEL**A.S. Mihno<sup>1,2</sup>, M.Yu. Panchenko<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Assoc. Prof, Phd E.G. Astafurova

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, Akademicheskyy pr. 2/4, 634055

E-mail: [nastia.mihno@yandex.ru](mailto:nastia.mihno@yandex.ru)

**Abstract.** In present study, the regularities of hydrogen embrittlement in specimens of high-nitrogen chromium-manganese steel with different densities of intergranular and interphase (austenite/ferrite) boundaries and the volume fraction of ferrite are studied. It was shown that increase of the temperature of solid solution treatment decreases the density of intergranular and interphase (austenite/ $\delta$ -ferrite) boundaries and increases in the volume fraction of ferrite. The changes in the density of boundaries and ferrite volume fraction lead to a change in the susceptibility of steel to hydrogen embrittlement and hydrogen-assisted fracture micromechanism. An increase in the density of intergranular and interphase boundaries results in decrease in the hydrogen-affected loss of plasticity.

**Введение.** Водородная энергетика является быстро развивающейся и перспективной областью энергетической промышленности. Это обуславливает важность исследования характеристик материалов, устойчивых к воздействию водородсодержащих сред. Для большинства металлов насыщение водородом негативно отражается на механических свойствах, вызывая охрупчивание. Наиболее устойчивыми к водородному охрупчиванию среди сталей являются стабильные аустенитные стали с добавлением хрома и никеля [1]. Легирование сталей марганцем используют для замены дорогостоящего никеля. Несмотря на то, что хромомарганцевые аустенитные стали склонны к хрупкому разрушению при низких температурах и аустенит в них менее стабилен, использование марганца значительно снижает стоимость изготовления аустенитных сталей. Для стабилизации аустенита добавляют азот, что в свою очередь повышает прочностные характеристики получаемой стали, а также её коррозионную стойкость. В свою очередь, в работе [2] показали, что в высокоазотистых хромомарганцевых сталях из-за высокого содержания хрома может присутствовать феррит, оказывающий влияние на свойства стали.

Растворимость водорода в аустените выше по сравнению с ферритом, но скорость протекания диффузии водорода, напротив, гораздо выше в феррите [3]. Поэтому большой интерес представляет исследование особенностей водородного охрупчивания сталей с двухфазной (аустенит/ $\delta$ -феррит) структурой.

Цель работы – изучение влияния плотности межзеренных и межфазных (аустенит/ $\delta$ -феррит) границ и объемной доли  $\delta$ -феррита на особенности водородного охрупчивания высокоазотистой хромомарганцевой стали.

**Экспериментальная часть.** Объектом исследования была выбрана высокоазотистая аустенитная сталь: Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N (мас. %) (ВАС). После горячей прокатки заготовок при температуре 1150°C из них были вырезаны образцы в форме двойных лопаток с размерами рабочей части  $12 \times 1,3 \times 2,5$  мм. Образцы были закалены в воду после выдержки при температурах  $T_z = 1100^\circ\text{C}$ ,  $1150^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  в течение 0,5 ч. Электролитическое наводороживание (Н) закаленных образцов проводили в течение 100 ч при комнатной температуре, плотности тока  $100 \text{ А/см}^2$ , в 3% водном растворе NaCl, содержащем 3 г/л  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Для исследования фазового состава и структурных параметров стали использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-7 с Co-K $\alpha$  излучением. Снимки поверхности были получены методом световой микроскопии (СМ) на микроскопе Altamі MET 1С. Одноосное растяжение с начальной скоростью  $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  проводили при комнатной температуре на установке LFM 125 (Walter+Bai AG).

**Результаты.** На СМ-изображениях поверхностей образцов после разных режимов закалки (рис. 1) наблюдали зерна феррита и аустенита. С изменением температуры обработки от  $1050^\circ\text{C}$  до  $1200^\circ\text{C}$ , происходит увеличение доли  $\delta$ -феррита на 4-5%. Также, происходит рост зерна обеих фаз (для аустенита в 2,7 раз и в 2 раза для  $\delta$ -феррита). Таким образом, с увеличением температуры закалки образцов происходит уменьшение плотности межфазных (аустенит/ $\delta$ -феррит) и межзеренных границ.

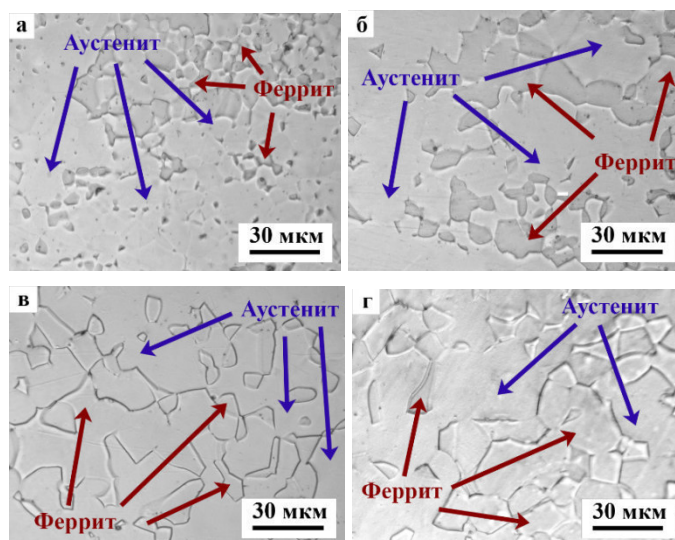


Рис. 1. Влияние температуры закалки на микроструктуру стали Fe-23Cr-17Mn-0,1C-0,6N:

а –  $T_z = 1050^\circ\text{C}$ , б –  $T_z = 1100^\circ\text{C}$ , в –  $T_z = 1150^\circ\text{C}$ , г –  $T_z = 1200^\circ\text{C}$

Данные о влиянии режимов закалки на механические свойства образцов приведено в таблице 1. Прочностные характеристики стали до насыщения водородом зависят от температуры закалки, с повышением  $T_z$  снижается предел текучести (от 635 МПа при  $T_z = 1050^\circ\text{C}$  до 578 МПа при  $T_z = 1200^\circ\text{C}$ ),

что вызвано эффектом Холла-Петча [4]. Относительное удлинение до разрыва изменяется незначительно при повышении температуры обработки образцов. Независимо от температуры предварительно обработки, наводороживание приводит к снижению предела прочности и удлинения образцов и к увеличению предела текучести. Последнее свидетельствует о твёрдорастворном упрочнении исследуемой стали атомами водорода. Чем меньше плотность межфазных и межзеренных границ (крупнее зерна), тем значительнее водородно-индуцируемый прирост предела текучести в стальных образцах. Коэффициент водородного охрупчивания ( $K_H$ ), отражающий потерю пластичности, вызванную водородом, имеет самые низкие значения для образцов, в структуре которых формировали максимальную плотность границ ( $T_z = 1050^\circ\text{C}$ ). С увеличением температуры закалки коэффициент  $K_H$  значительно возрастает: от 10% до 32%. Этот эффект связан с тем, что большая плотность межзеренных и межфазных границ в образцах, обеспечивает формирование большего количества мест для преимущественного накопления водорода на границах и способствует уменьшению диффузии водорода вглубь образца, уменьшая тем самым негативное влияние водорода.

Таблица 1

*Влияние режимов закалки и наводороживания на механические свойства стали*

Режим обработки	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_{пр}$ , МПа	$\delta$ , удлинение, %	$K_H$ , %
$T_z = 1050^\circ\text{C}$	635	1403	60	10
$T_z = 1050^\circ\text{C} + \text{H}$	655	1415	54	
$T_z = 1100^\circ\text{C}$	615	1480	59	15
$T_z = 1100^\circ\text{C} + \text{H}$	638	1289	50	
$T_z = 1150^\circ\text{C}$	599	1446	58	23
$T_z = 1150^\circ\text{C} + \text{H}$	620	1241	43	
$T_z = 1200^\circ\text{C}$	578	1437	53	32
$T_z = 1200^\circ\text{C} + \text{H}$	630	1129	36	

*Примечание. Коэффициент водородного охрупчивания  $K_H = [(\delta_0 - \delta_H) / \delta_0] \times 100\%$ ,  $\delta_0$  и  $\delta_H$*

**Закключение.** Экспериментально установлено, что снижение плотности межзеренных и межфазных (аустенит/ $\delta$ -феррит) границ в структуре повышает склонность ВАС к водородному охрупчиванию.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90129.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martin M., Weber S., Theisen W., Michler T., Naumann J. Effect of alloying elements on hydrogen environment embrittlement of AISI type 304 austenitic stainless steel. // Int J Hydrogen Energy – 2011. – Vol. 36. – P. 15888–98.
2. Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. // Corrosion reviews. – 2012. – Vol. 30. – P. 105–123.
3. Liang X.Z., Zhao G.H., Dodge M.F., Lee T.L., Dong H.B., Rivera-Díaz-del-Castillo P.E.J. Hydrogen embrittlement in super duplex stainless steels. // Materialia – 2020. – Vol. 9. – P. 100524.
4. Gavrilyuk VG, Berns H. High nitrogen steel. – Berlin: Springer; 1999. – 373p.



УДК 537.226

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  $\text{BaTiO}_3$  ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ  
В ТЕХНИКЕ ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА**

В.Д. Москаленко, Т.Н. Шематило, К.В. Дорожкин

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.В. Бадьин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 434050

E-mail: irreproachable17@bk.ru

**POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON  $\text{BaTiO}_3$  FOR USE IN TERAHERTZ TECHNOLOGY**

V.D. Moskalenko, T.N. Shematilo, K.V. Dorozhkin

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD A.V. Badin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: irreproachable17@bk.ru

**Abstract.** *The paper presents the results of the study of the electromagnetic response from polymer composite materials in the frequency range from 0.1 THz to 1.6 THz obtained using a BWO-based spectrometer and a time-domain spectrometer. The composites used were epoxy resin with the addition of barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) with a mass concentration of 40% to 80%. Based on these data, the values of the complex permittivity of composite samples are calculated and analyzed, and the electromagnetic response from the samples is modeled. An assessment of the applicability of this material in the elements of the THz range technology is carried out.*

**Введение.** В наши дни наблюдается стремление научного сообщества к освоению перспективного участка электромагнитного спектра – области терагерцовых (ТГц) частот. Данный диапазон имеет ряд преимуществ, ТГц излучение зарекомендовало себя в медицине в качестве безопасного рентгена [1, 2], в системах безопасности [3], исследовании биологических объектов [4], спектроскопии [5], радиоэлектроники [6] и других сферах жизни. Из-за перехода технологий на более высокий частотный диапазон возникает потребность в материалах, которые необходимы для согласования и защиты компонентов ТГц диапазона. Одним из направлений развития таких материалов является – создание композиционных материалов. Композиты просты в изготовлении, придают недостижимые для традиционных материалов электрофизические и физико-химические свойства: гибкость, эластичность, высокая прочность. Большой интерес вызывает разработка полимерных композиционных материалов, содержащих сегнетоэлектрическую керамику из-за способности экранировать электромагнитные помехи, малого веса, высокой диэлектрической проницаемости, механической прочности, крепкой связи с полимерным связующим [7]. На их основе разрабатываются пьезоэлектрические генераторы, конденсаторы [8], диэлектрические линзы и антенные системы [9]. Все это подчеркивает перспективы использования сегнетоэлектриков в элементной базе ТГц техники.

**Экспериментальная часть.** Для исследования были изготовлены композиционные образцы из двух составляющих: наполнителя и связующего (таблица 1). В качестве полимерной основы композиционного материала выступала эпоксидная смола ЭДП-20 с отвердителем полиэтиленполиамином. В роли наполнителя применялся порошок сегнетоэлектрика  $\text{BaTiO}_3$  с размерами частиц 100 мкм.

Таблица 1

Характеристики композитов

Образец	Эпоксидная смола, масс. %	Отвердитель, масс. %	$\text{BaTiO}_3$ , масс. %	Толщина, мм	$\epsilon'$ , отн. ед.	$\epsilon''$ , отн. ед.
1	51	9	40	1,95	4,9	0,34
2	34	6	60	1,95	7,5	0,63
3	17	3	80	1,95	14,7	2,5

**Результаты.** На рис. 1 представлены результаты исследования частотной зависимости коэффициентов пропускания и отражения композита на основе  $\text{BaTiO}_3$  в диапазоне 100–1600 ГГц. На графиках линиями обозначены данные, полученные при помощи спектрометра с временным разрешением (TDS) T-SPEC 1000, символами – при помощи ЛОВ-спектрометра СТД-21.

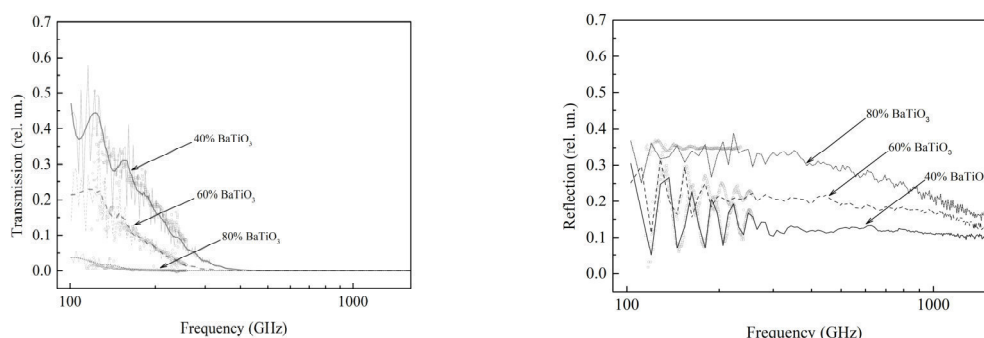


Рис. 1. Частотные зависимости коэффициента пропускания (слева) и отражения (справа) композита на основе  $\text{BaTiO}_3$

На рис. 2 показан результат расчета распределения коэффициента поглощения ( $A$ ) от частоты и толщины слоя для композиционного материала содержащего 40 мас.% и 80 мас.%  $\text{BaTiO}_3$ .

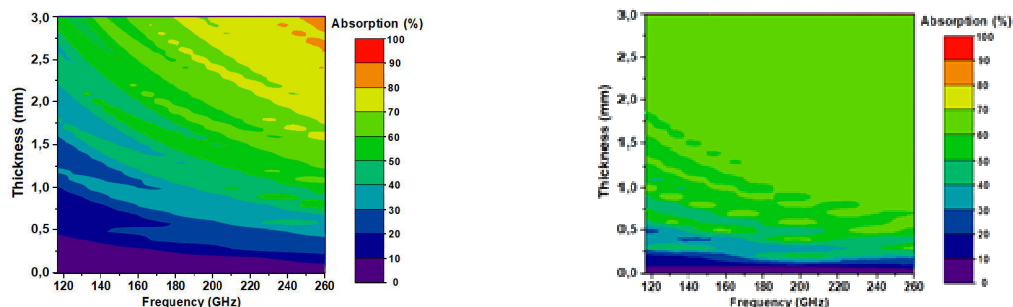


Рис. 2. Распределение  $A$  по частоте и толщине слоя для материала, содержащего 40 и 80 мас.%  $\text{BaTiO}_3$

Из графиков видно, что композит с 40 мас.% BaTiO<sub>3</sub> при толщине 2 мм на частоте 220 ГГц поглощает до 70% излучения, причем более 20% отражает. Максимальное поглощение от 80 до 90% наблюдается на частотах ~ 250 ГГц и толщине материала 2,75–3 мм. Для образца композита с содержанием 80 мас.% BaTiO<sub>3</sub> прохождение составляет менее 10% на частотах 120 - 260 ГГц при толщине слоя более 1 мм. При этом 60-70% излучения поглощается, а остальное отражается.

**Заключение.** Анализ полученных результатов показывает, что композит, содержащий 40 мас.% BaTiO<sub>3</sub> перспективен в создании поглотителя в ТГц диапазоне частот. Варьирование массовой концентрации наполнителя матрицы в пределах 40–80 мас.% позволяет изменять действительную часть диэлектрической проницаемости композита в пределах 5–15 отн. ед. При этом возрастание мнимой части диэлектрической проницаемости достигает 2,4 отн. ед., что в 5 раз больше исходного значения (при 40 мас.%).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-1709.2020.8.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yun J., Oh S. J., Song K., Yoon D., Son H.Y., Choi Y., Huh Y.M., Rieh J. S. Terahertz Reflection-Mode Biological Imaging Based on InP HBT Source and Detector // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. – 2017. – V. 7., № 3. – P. 274-283.
2. Hassanin A. I.M., Shaaban A. S.E., Abd El-Samie F.E. Medical Applications of Image Reconstruction Using Electromagnetic Field in Terahertz Frequency Range // 2019 International Symposium on Networks, Computers and Communications (ISNCC). – 2019. – P. 1-4.
3. Yang X., Zhao X., Yang K., Liu Y., Liu Y., Fu W., Luo Y. Biomedical Applications of Terahertz Spectroscopy and Imaging // Trends Biotechnol. – 2016. – V. 34., № 10. – P. 810-824.
4. Hassanin A. I. M., Shaaban A. S. E., Abd El-Samie F. E. Tomographic Image Reconstruction and Inverse Scattering Problem of Biological Objects in Terahertz Range // 2018 International Japan-Africa Conference on Electronics, Communications and Computations (JAC-ECC). – 2018. – P. 111-114.
5. Vaks V.L. High-Precise Spectrometry of the Terahertz Frequency Range: The Methods, Approaches and Applications // Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves. – 2012. – V. 33., № 1. – P. 43-53.
6. Berdugin A.I., Vigovskiy V.U., Badin A.V., Kuleshov G.E. Anisotropic Materials Based on Magnetic Microwires in EHF Range // Key Eng. Mater. – 2017. – № 743. – P. 81-85.
7. Chauhan S.S., Verma P., Malik R.S., Choudhary V. Thermomechanically stable dielectric composites based on poly(ether ketone) and BaTiO<sub>3</sub> with improved electromagnetic shielding properties in X-band // J. Appl. Polym. Sci. – 2018. – V. 135., № 26. – P. 1-11.
8. Jin Y., Xia N., Gerhardt R.A. Enhanced dielectric properties of polymer matrix composites with BaTiO<sub>3</sub> and MWCNT hybrid fillers using simple phase separation // Nano Energy. – 2016. – № 30. – P. 407-416.
9. Wu Y., Isakov D., Grant P. S. Fabrication of composite filaments with high dielectric permittivity for fused deposition 3D printing // Materials (Basel). – 2017. – V. 10., № 10. – P. 1-11.

УДК 666.3

**ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА  
УПЛОТНЕНИЕ Y-TZP КЕРАМИКИ**А.Н. Мусаев, О.С. Толкачёв, Х. Си

Научный руководитель: д.т.н. О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [m17-r3@mail.ru](mailto:m17-r3@mail.ru)**INFLUENCE OF SPARK PLASMA PRE-SINTERING ON DENSIFICATION OF Y-TZP  
CERAMICS**A.N. Musaev, O.S. Tolkachev, H. Xi

Scientific Supervisor: Dr. O.L. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [m17-r3@mail.ru](mailto:m17-r3@mail.ru)

**Abstract.** *In this work, samples of commercial TZ-3YSB-E powder, sintered by a two-stage method, have been investigated. SPS was carried out at 950, 1000 °C for 1 min. Subsequent sintering was carried out at 1400 °C for 0, 2, and 6 h. The best compaction results were achieved at a temperature of 1000 °C, with isothermal holding for compaction up to 99% in 2 hours, which is 7 times faster than for one-stage sample.*

**Введение.** Широкое распространение в качестве материала для дентальных имплантатов и эндопротезов получил диоксид циркония. Диоксид циркония обладает необходимой биоинертностью, а также превосходными механическими характеристиками – прочность на изгиб достигает 1,2 ГПа [1]. Высокая прочность обусловлена эффектом трансформационного упрочнения, которым обладает стабилизированный тетрагональный диоксид циркония [2]. Тетрагональная фаза диоксида циркония может быть получена путем введения стабилизаторов – оксидов редкоземельных металлов. Широкое распространение получил состав с  $ZrO_2$  в композиции с 3 моль. %  $Y_2O_3$ . В научных статьях распространено сокращенное название этого материала – Y-TZP (yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline – стабилизированный оксидом иттрия тетрагональный поликристаллический диоксид циркония).

Однако, Y-TZP присуща самопроизвольная трансформация тетрагональной фазы в моноклинную, наиболее интенсивно протекающая во влажной среде и при повышенной температуре. Самопроизвольная трансформация приводит к деградации и охрупчиванию керамики. Ученые выделяют несколько факторов, влияющих на стойкость к деградации Y-TZP. Среди них температура спекания, размер зерна, степень тетрагональности, примеси на границах зерен [2–4]. Использование скоростных методов консолидации, как SPS (Spark Plasma Sintering – искровое плазменное спекание), позволяет получить стойкую к деградации керамику с минимальным размером зерна [5]. А одним из немногочисленных недостатком SPS является трудность получения изделий сложной формы.

Изготовить изделие сложной формы из Y-TZP можно проведя предварительное спекание спрессованной заготовки. Предварительное спекание проводится с целью придания прочности заготовке,

необходимой для последующей фрезерной обработки. После фрезерования проводится окончательное спекание и изделие приобретает необходимую плотность и прочность.

Целью настоящего исследования является изучение влияния предварительного искрового плазменного спекания на кинетику последующего изотермического уплотнения.

**Экспериментальная часть.** В качестве материала исследований использовали коммерческий порошок марки TZ-3YSB-E (Tosoh). Искровое плазменное спекание (ИПС) проводили в вакууме на установке SPS 515S (SPS Syntex) в цилиндрической графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 14 мм. Для удаления органической связки исходный порошок перед ИПС отжигали на воздухе при 600 °С в течение 2 ч. Масса навески составляла 3 г. Давление прессования 75 МПа. ИПС проводили при температурах 950 и 1000 °С. Скорость нагрева и охлаждения составляла 100 °С/мин. При нагреве, за 50 °С до заданной температуры спекания скорость нагрева снижали до 50 °С/мин, а за 3 °С до 3°С/мин. Изотермическая выдержка составляла 1 мин. Для сопоставления были изготовлены образцы по схеме одноосного одностороннего прессования в стальной цилиндрической пресс-форме диаметром 14 мм при давлении 75 МПа. Масса навески составляла 2 г. Последующее спекание всех образцов проводили в высокотемпературной лабораторной печи LHT 08/18 (Nabertherm) при 1400 °С с выдержкой 0, 2 и 6 ч. Скорость нагрева до 1100 °С составляла 200 °С/ч, от 1100 °С до 1400 °С – 100 °С/ч. Для того, чтобы получить наиболее достоверные значения плотности образца в заданный момент изотермической выдержки и минимизировать уплотнение при охлаждении печи, нагреватели отключали.

Плотность прессовок и предварительно спеченных образцов определяли на основании измерений микрометром и аналитическими весами. За теоретическое значение плотности Y-TZP принимали 6,1 г/см<sup>3</sup>. При расчете относительной плотности прессовок была проведена коррекция массы на величину содержания в порошке органической связки (3 %). Для расчета плотности образцов после спекания при 1400 °С использовали результаты гидростатического взвешивания в дистиллированной воде.

Для расчёта длительности изотермического спекания при температуре 1400 °С, необходимой для достижения 99 % плотности керамики, использовали уравнение, предложенное В.А. Ивенсеном [6]:

$$V=V_n(qm\tau+1)^{-1/m}$$

где  $V$  – относительный объем пор в текущий момент времени,  $V_n$  – относительный объем пор в начале изотермической выдержки,  $\tau$  – продолжительность изотермической выдержки,  $q$  и  $m$  – постоянные, зависящие от температуры спекания и свойств порошка. Коэффициент  $m$  в уравнении отражает интенсивность снижения скорости сокращения объема пор, а коэффициент  $q$  соответствует значению скорости относительного сокращения объема пор в момент начала изотермической выдержки [6].

**Результаты.** Проведенные эксперименты показывают, что относительная плотность образцов после одноосного одностороннего прессования в стальной цилиндрической пресс-форме при давлении 75 МПа равна 0,43. После ИПС при 950 и 1000 °С относительная плотность равна 0,53 и 0,56, соответственно. Относительная плотность спрессованных образцов после предварительного свободного спекания на воздухе 1200 °С равна 0,56.

Таблица 1

Температура предварительного спекания ( $T$ ), относительная плотность  $\rho$  после предварительного спекания; относительная плотность  $\rho_0$  в момент начала изотермической выдержки, значения констант  $m$ ,  $q$  и выдержки  $\tau$  до  $\rho = 0,99$  при  $T = 1400$  °C

$T$ , °C	$\rho$	$\rho_0$	$m$	$q$	$\tau$ , ч
-	0,43	0,916	2,083	2,950	14
950	0,53	0,943	0,502	0,951	3
1000	0,56	0,972	0,003	0,520	2
1200*	0,56	0,923	1,874	2,650	9

1200\* – предварительное свободное спекание на воздухе при 1200 °C в течении 1 ч, скорость изменения температуры 200 °C/ч.

В таблице 1 также представлены результаты кинетики изотермического спекания при 1400 °C. Скорость сокращения объема пор в момент начала изотермической выдержки  $q$  максимальна у образца без предварительного спекания. При этом предварительное спекание приводит к увеличению  $\rho_0$  в момент начала изотермической выдержки и снижению интенсивности снижения скорости сокращения объема пор  $m$ . Эти эффекты приводят к уменьшению изотермической выдержки при 1400 °C до  $\rho = 0,99$ . Для свободного предварительного спекания при 1200 °C необходимая выдержка при 1400 °C составляет 9 ч., а при предварительном ИПС при 950 и 1000 °C – 3 и 2 ч., соответственно.

**Закключение.** Предварительное искровое плазменное спекание значительно влияет на кинетику последующего уплотнения при 1400 °C, снижая продолжительность изотермической выдержки в 7 раз относительно одноэтапного свободного спекания и в 4,5 раза, относительно свободного двухэтапного.

Работа выполнена на базе «Нано-Центра» Томского политехнического университета по теме Госзадания «Наука» FSWW-2020-0014 (5.0017.ГЗБ.2020). Авторы выражают благодарность Алишину Тимофею Руслановичу и Пайгину Владимиру Денисовичу за проведение экспериментов по искровому плазменному спеканию.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chevalier J., Gremillard L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years // J. Eur. Ceram. Soc. – 2009. – V. 29, № 7. – P. 1245-1255.
2. Pereira G.K.R. et al. Low-temperature degradation of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analysis // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2016. – V. 55. – P. 151–163.
3. Chevalier J., Gremillard L., Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants // Annual Review of Materials Research. – 2007. V. 37 (1). – P. 1-32.
4. Tolkachev O.S. et al. Assessment of the hydrothermal resistance of y-tzp ceramics by the degree of tetragonality of major phases // Lett. Mater. – 2020. – V. 10, № 4. – P. 416–421.
5. Liu C. et al. Microstructural refinement in spark plasma sintering 3Y-TZP nanoceramics // J. Eur. Ceram. Soc. – 2016. – V. 36, № 10. – P. 2565-2571.
6. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. – Москва: Металлургия, 1985. – 247 с.



УДК 537.533.9:538.97

**ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНОГО ДИОДА НА  
САМОФОКУСИРОВКУ СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА**

В.В. Нгуен, В.И. Олешко

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н., В.И. Олешко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [nguyenvutpu@gmail.com](mailto:nguyenvutpu@gmail.com)

**INFLUENCE OF GEOMETRIC PARAMETERS OF A VACUUM DIODE ON SELF-FOCUSING OF A  
HIGH-CURRENT ELECTRONIC BEAM**

V.V. Nguyen, V.I. Oleshko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Oleshko

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [nguyenvutpu@gmail.com](mailto:nguyenvutpu@gmail.com)

**Abstract.** *The morphology of damage formed on the surface of various materials under irradiation with a self-focused high-current electron beam has been studied. The optimal geometric parameters of the vacuum diode have been determined, which make it possible to obtain beam energy densities up to  $10^{10}$  J/m<sup>3</sup>.*

**Введение.** Самофокусировка релятивистских электронных пучков (РЭП) в вакуумных диодах с малым катод-анодным зазором позволяет генерировать РЭП с высокой плотностью мощности  $\sim (10^{10} - 10^{12})$  Вт/см<sup>2</sup>, что находит применение во многих областях физики: генерации мощных потоков рентгеновского излучения [1], формирования ударных волн [2] и др. К настоящему времени опубликовано значительное число работ, посвященных изучению эффекта самофокусировки релятивистских электронных пучков (РЭП), ток которых превышает ток Альфвена:  $I_A \geq 20$  кА [2]. Что касается физической природы явлений филаментации и самофокусировки сильнотоочных электронных пучков (СЭП), с током  $< 20$  кА, то эти процессы менее изучены и требуется проведение дополнительных исследований.

В работе [3] были исследованы процессы, приводящие к филаментации и самофокусировке электронного пучка в вакуумном диоде электронного ускорителя с генератором ГИН-600. Было установлено, что в вакуумном диоде формируются два электронных пучка с различными пространственными характеристиками: однородный высокоэнергетический пучок низкой плотности и самосфокусированный пучок с плотностью тока, достаточной для испарения различных металлов. Предварительные исследования, проведенные нами, свидетельствовали о влиянии геометрических параметров вакуумного диода на процесс самофокусировки электронного пучка.

Цель настоящей работы – определить оптимальные геометрические параметры вакуумного диода в импульсном сильнотоочном ускорителе электронов с генератором ГИН-600, позволяющие генерировать самофокусированный сильнотоочный электронный пучок с высокой плотностью энергии до  $10^{10}$  Дж/м<sup>3</sup>.

**Методика и материалы.** Эксперименты были проведены на импульсном ускорителе электронов с генератором ГИН-600 [3] к которому подключался вакуумный диод. Максимальная энергия электронов в спектре пучка достигала 400 кэВ, длительность импульса тока СЭП на полувывоте  $\tau_{1/2}$  изменялась от 2 до 12 нс. В экспериментах использовались цилиндрические катоды, изготовленные из латунных трубок с диаметрами от 3 до 8 мм. Процесс фокусировки исследовался по следам эрозии на анодных пластинах из различных металлов («автографам» электронного пучка) с помощью оптической микроскопии с пространственным разрешением  $\sim 10$  мкм. В качестве анодов использовались алюминиевые и медные фольги различной толщины (10 – 500 мкм). В отдельных экспериментах использовались полимерные образцы с нанесенной на их поверхность алюминиевой фольги. Давление в вакуумной камере составляло  $\sim 10^{-2}$  Торр. Ток электронного пучка измерялся с помощью коллектора, состоящего из металлического конуса, образующего с корпусом линию с волновым сопротивлением 50 Ом. Энергия электронов определялась методом поглощения в тонких алюминиевых фольгах. Конструкция вакуумного диода приведена на рис. 1. Типичные осциллограммы тока СЭП, измеренные в режиме самофокусировки и при ее отсутствии, приведены на рис. 2.

### Результаты.

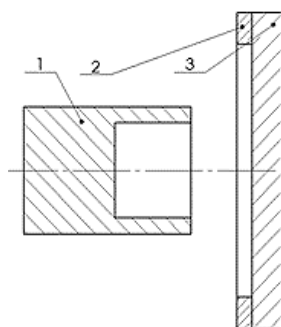


Рис. 1. Конструкция вакуумного диода: 1 – полый цилиндрический катод; 2 – держатель для съемных анодов; 3 – анод

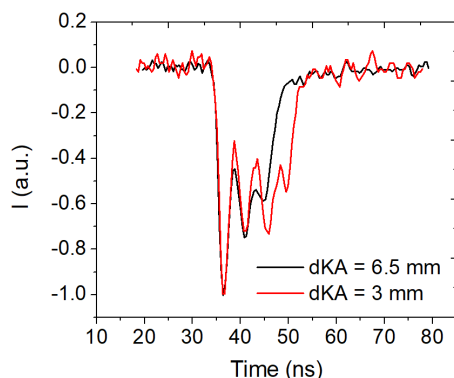


Рис. 2. Осциллограммы тока СЭП в режиме самофокусировки ( $d_{KA}=3$  мм) и без самофокусировки ( $d_{KA}=6,5$  мм)



Рис. 3. Фотография «автографа» самосфокусированного СЭП на медном аноде:  $\Phi_K=6$  мм;  $\tau=12$  нс;  $d_{KA}=3$  мм

В первой серии экспериментов автографы пучка изучались на пластинках из меди, алюминия и винипроза при варьировании межэлектродного зазора от 3 до 8 мм. Эрозионная фигура, образующаяся в медной пластинке после однократного импульса облучения при  $d_{KA} = 3$  мм и  $\Phi_K = 6$  мм,  $\tau_{1/2} = 12$  нс приведена на рис. 3. Видно, что в результате однократного импульса облучения на поверхности исследуемой мишени образуется разрушение в виде многолучевой звезды с центральным пятном самофокусировки.

На рис. 4 приведены зависимости диаметра центрального кратера от величины межэлектродного зазора (а), диаметра катода при  $d_{KA} = 3$  мм (б) и длительности импульса при  $\Phi_K = 6$  мм,  $d_{KA} = 3$  мм (в). Особенности морфологии разрушений, образующихся в полимерах, в частности полиметилметакрилате, подробно изучены в [4]. Из анализа рис. 4 следует, что с увеличением межэлектродного зазора  $d_{KA}$  от 3 до 9 мм, диаметр центрального кратера постепенно уменьшается для всех исследованных материалов. При

этом наиболее чувствительным, в плане диагностики явления самофокусировки, является винипроз. Действительно, в алюминии центральный эрозионный кратер исчезал при  $d_{KA} = 4,5$  мм, в меди – при  $d_{KA} = 6$  мм, а в винипрозе при  $d_{KA} = 9$  мм.

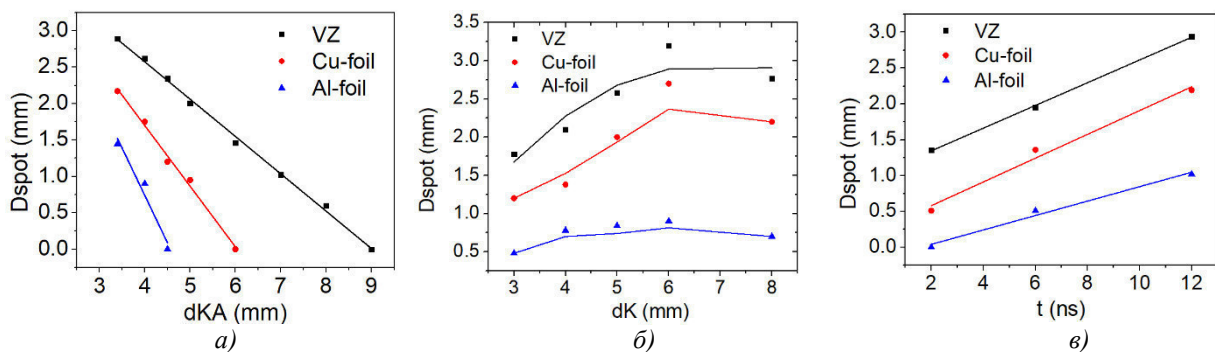


Рис. 4. Зависимость диаметра центрального кратера, образующегося на поверхности винипроза (VZ), меди и алюминия, от межэлектродного зазора (а), диаметра катода при  $d_{KA} = 3$  мм (б) и длительности импульса тока СЭП (в)

При фиксированном межэлектродном зазоре  $d_{KA} = 3$  мм и изменении диаметра катода от 3 до 8 мм, диаметр кратера вначале увеличивается до максимального значения при  $\Phi_K = 6$  мм и после этого уменьшается. С увеличением длительности импульса от 2 до 12 нс, диаметр центрального кратера увеличивается. Следует отметить определяющую роль полости в катоде. При ее отсутствии явление самофокусировки не наблюдается, а на поверхности исследуемых материалов образуются локальные эрозионные пятна, хаотично расположенные по облучаемой поверхности образцов.

**Закключение.** Результаты экспериментальных исследований позволили определить геометрические параметры вакуумного диода, необходимые для реализации процесса самофокусировки в импульсном сильноточном ускорителе электронов с генератором ГИН-600. Вакуумный диод с оптимальными геометрическими параметрами представляет собой полый цилиндрический катод с глубиной полости не менее  $\sim 0,5$  мм, диаметром катода  $\Phi_K \sim 6$  мм и величиной катод - анодного зазора  $d_{KA} \sim (2,5 - 3)$  мм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Philip N. Martin, James R. Threadgold and Simon Vickers. Critical Current Operation of the Optimized Self-Magnetic-Pinch Radiographic Diode // IEEE transactions on plasma science. – 2013. – Vol. 41, No. 9. – С. 2510-2515.
2. Тарумов Э.Э. Получение и фокусировка сильноточных релятивистских электронных пучков в диодах // Генерация и фокусировка сильноточных релятивистских электронных пучков / под ред. Л.И. Рудакова. М.: Энергоатомиздат, 1990. – С. 122-181.
3. Олешко В.И., Тарасенко В.Ф., Бураченко А.Г., Nguen V.V. Филаментация и самофокусировка электронных пучков в вакуумных и газовых диодах // ПЖТФ. – 2019. – Т. 45, №.7. – С. 3-7.
4. Oleshko V., Nguyen V.V. et al. Morphology of destruction of solids when exposed to a high-current electron beam in the modes of filamentation and self-focusing modes // 7th International Congress on EFRE - 19th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter. – Tomsk, 2020. – С. 906-910.

УДК 53.098

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В ФАНТОМЕ КОНЕЧНОСТИ В МИКРОВОЛНОВОЙ  
КАМЕРЕ С ЛИНЕЙНЫМ ИЗЛУЧАТЕЛЕМ**А.Н. Нечаев

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Г.Е. Дунаевский

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [sasha8227039@gmail.com](mailto:sasha8227039@gmail.com)**TEMPERATURE DISTRIBUTION IN PHANTOM LIMB IN THE MICROWAVE CHAMBER  
WITH THE LINEAR SOURCE**A.N. Nechaev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.E.Dunaevsky

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 36, 634050

E-mail: [sasha8227039@gmail.com](mailto:sasha8227039@gmail.com)

**Abstract.** The article present apparatus for deep frostbites treatment. The present set is working on microwave emission at a frequency of 2.45 GHz. The aim is to measure the temperature distribution in phantom of human limb under the effect of microwave emission. The study also present modifications based on the past temperature measuring, and results comparison.

**Введение.** Охрана здоровья населения в Российской Федерации рассматривается в числе приоритетных направлений социальной политики государства, как фактор национальной безопасности, стабильности и благополучия общества. Несмотря на многолетнее изучение, проблема лечения отморожений сохраняет свою актуальность до настоящего времени. Отморожения составляют от 10 до 15% травматических случаев, при этом глубокие отморожения требуют длительного лечения – до 65 суток – и в большинстве случаев заканчиваются обширными ампутациями конечностей. Вероятность инвалидности при глубоких отморожениях достигает 90%.

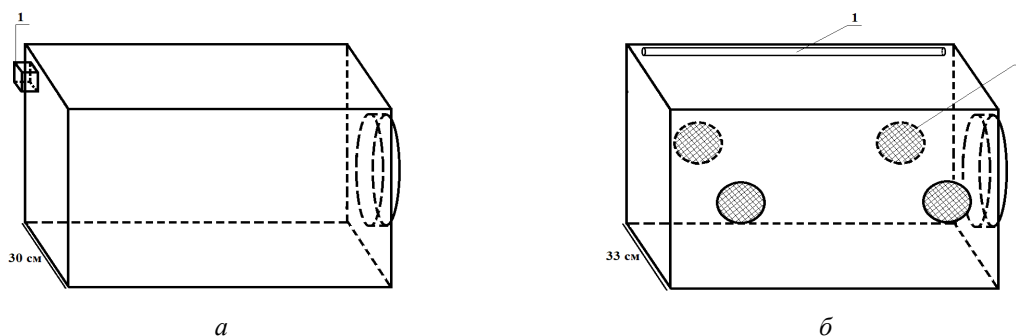
В Томском государственном университете исследования были начаты в 2006 году: на животных (кроликах), была показана возможность отогрева отморожений в микроволновой камере на частоте 2,45 ГГц, разрешенной к медицинским применениям [1]. Вместе с тем, для перехода с применением этой методики от мелких животных к человеку требуются более детальные исследования.

**Экспериментальная установка.** Воздействие высокочастотного излучения на биологические ткани проявляется, главным образом, в их нагревании за счет тепла, выделяющегося в результате поглощения излучения. К существенным условиям воздействия относятся: плотность потока падающей мощности излучения, коэффициенты отражения и преломления на границах «биологическая ткань – воздух» и между отдельными слоями тканей, а также коэффициенты затухания волн, распространяющихся в этих слоях [2].

В данной работе для исследования распределения температуры в объеме фантомов используется экспериментальная установка на базе аппарата «СМВи-200» [3, 4] который используется в качестве

генератора, а для исследования распределения температуры в объеме фантомов различных размеров и конфигураций используется «автоматизированный измеритель температуры» [5].

Проведенные эксперименты с замкнутой микроволновой камерой [4] показали, что конструкция камеры для лечения обморожений нуждается в доработке.



Камера шириной 30 см. 1 – локальный излучатель и его расположение

Камера шириной 33 см., 1 – штыревая антенна и её расположение, 2 – вентиляторы

Рис 1. схематическое изображение камеры с локальным (а) и распределенным (б) возбуждением

Введенные изменения коснулись организации принудительного обдува отогреваемой конечности входе СВЧ – нагрева, размеров камеры и способа ее возбуждения [6]. Обдув был введен, так как поверхность фантома вследствие «скин» - эффекта нагревалась быстрее относительно его внутреннего объема. Для обдува фантома внутри камеры были установлены вентиляторы (рис. 1б (2)), позволяющие снизить температуру на поверхности фантома, тем самым обеспечить глубинный прогрев без перегрева поверхности. Так же была увеличена ширина камеры на 3 см. это было необходимо, чтобы уйти от резонансов в камере. Был также изменён и излучатель (антенна), возбуждающий колебания в камере. Вместо локального излучателя, расположенного на дальние стенки камеры (рис. 1а), антенна выполнена в распределенной вдоль всей продольной оси камеры и расположена в правом верхнем углу (рис. 1б).

Указанные изменения были необходимы, т.к. при расположении излучателя вблизи зоны пальцев отогреваемой конечности, данная зона нагревалась сильнее относительно всего объёма фантома.

В качестве фантома, моделирующего конечность человека, использовалась полипропиленовая труба длиной 50 см и диаметром 10 см, наполненная диспергированным мясом свиньи [2].

**Экспериментальная часть.** На рис. 2 приведены результаты измерений распределения температуры вдоль продольной оси фантома в камерах первоначального (а) [4] и нового (б) [5] образца. без нагрева (1), и при воздействии на фантом в микроволновой камере СВЧ-излучением в течении 6 минут (2,3,4). Временной интервал измерения температуры между зависимостями 2-3-4 на рис. 2 составлял 13 минут. Измерения проводились при выключенных активаторах обдува.

На графике (рис. 2а) видно, что при возбуждении микроволновой камеры с локальным излучателем СВЧ мощностью порядка 40 Вт (в импульсном режиме) на частоте 2,45 ГГц вдоль фантома существенных неоднородностей температуры не наблюдается, за исключением зоны, непосредственно

примыкающей к излучателю (расположен справа в плоскости, соответствующей расстоянию 45 см по приведенной на рис. 2а шкале).

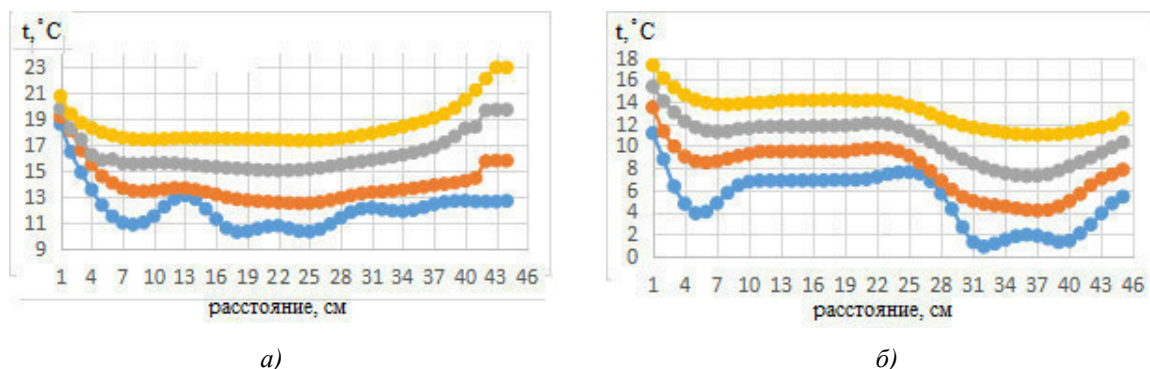


Рис. 2. Распределение значений температуры вдоль продольной оси фантома, нагретого в микроволновой камере первоначального (а) [2] и нового (б) образца: 1 – без СВЧ нагрева в центре фантома; 2,3,4 – в центре фантома при СВЧ нагреве 6 мин. 40 Вт

**Закключение.** На графике (рис. 2б) замер распределения температуры был аналогичным графику (рис. 2а). Если рассматривать на графиках зоны примыкания к дальней стенке от 40 см до 45 см, то можно убедиться, что в зоне пальцев на графике (б) нет перегрева как на графике (а).

Таким образом, экспериментальное исследование распределения поля в цилиндрическом фантоме показывает возможность получения более однородного распределения теплового поля в пальцевой зоне камеры отогрева от замороженной конечности. Обеспечение пониженной температуры отогрева в данной зоне позволит избежать преждевременного отогрева пальцевых сосудов при ишемизированных холодом глубоко расположенных подводящих сосудах.

Автор выражает благодарность Антипову В.Б., Гаврилину Е.В., Дунаевскому Г.Е и Бадьину А.В. за предоставленную камеру и помощь в проведении измерений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик. И.Э. Профилактика некроза при отморожениях конечностей в дореактивном и раннем реактивном периодах: Автореферат дис. ... канд. мед. Наук. – Кемерово, 2010. – 23 с.
2. Дорофеев И.О., Антипов В.Б., Гаврилин Е.В. Вопросы микроволнового отогрева холодовой травмы // Сборник трудов конференции «Актуальные проблемы радиофизики АПР 2019». – Томск, 2019. – С. 187-190.
3. СМВи-200 «МЕДТЕКО» [Электронный ресурс] // URL: <http://medeco-center.ru/smvi-200-medteko>.
4. Пат. 70090 РФ. Устройство для лечения отморожений конечностей. / В.Б. Антипов, Г.Е. Дунаевский, Е.В. Гаврилин. Заявлено 28.12.2016; Опубл. 13.04.2017, Бюл. № 11.
5. Antipov V.B., Gavrilin E.V., Dorofeev I.O., Nechaev A.N. Distribution of Electric and Thermal Fields in a Rectangular Microwave Chamber with a Cylindrical Phantom // Russian Physics Journal. – 2020. – Vol. 63(2). – P. 196–203.
6. Пат. 196196 РФ. Устройство для лечения отморожений конечностей / В.Б. Антипов, Г.Е. Дунаевский, Е.В. Гаврилин. Заявлено 24.12.2019; Опубл. 19.02.2020, Бюл. № 5.



УДК 537.533.9:620.186

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА СВОЙСТВА  
ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti–6Al–4V, ИЗГОТОВЛЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО–  
ЛУЧЕВОГО СПЛАВЛЕНИЯ**

А.В. Николаева<sup>1</sup>, А. Д. Тересов<sup>2</sup>

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., Н.С. Пушилина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН,

Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/3, 634055

E-mail: [philip371g@gmail.com](mailto:philip371g@gmail.com)

**RESEARCH OF THE INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION ON THE PROPERTIES OF  
Ti–6Al–4V TITANIUM ALLOY FABRICATED BY ELECTRON BEAM ADDITIVE  
MANUFACTURING**

A.V. Nikolaeva<sup>1</sup>, A.D. Teresov<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD, N.S. Pushilina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup>Institute of High Current Electronics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia, Tomsk, 2/3

Akademicheskii ave., 634055

E-mail: [philip371g@gmail.com](mailto:philip371g@gmail.com)

**Abstract.** *In this work, the regularities of changes in the microstructure and hardness of samples of the Ti–6Al–4V alloy manufacturing by electron beam melting were established, depending on the surface modification. For this study, samples were made in the form of cylinders with a diameter of 8 mm and a height of 2 mm from a titanium alloy Ti–6Al–4V. The average particle size of the powder varied from 50 to 150 μm.*

**Введение.** Метод электронно–лучевого сплавления (ЭЛС), представляет собой образование последовательных слоев путем сплавления металлического порошка в вакуумной камере. Наиболее существенными преимуществами аддитивного производства (АП), являются снижение материальных потерь и времени производства изделия, изготовление легких объектов сложной геометрии без привлечения традиционных методов производства. Титановые сплавы обладают высокой прочностью, трещиностойкостью, низким удельным весом и поэтому широко используются в различных отраслях промышленности: аэрокосмической промышленности, медицине и мелкосерийном производстве.

Анизотропия свойств, специфика структуры и наличие специфических дефектов, обусловленных технологией аддитивного производства в материалах, могут оказывать существенное влияние на взаимодействие материалов с агрессивной средой. В настоящее время активно исследуются и развиваются методы постобработки изделий, полученных с помощью аддитивных технологий [1, 2]. В данных работах отмечается, что дополнительная обработка изделий позволяет повысить прочностные характеристики материалов, модифицировать микроструктуру и т.д.

Целью данной работы является исследование влияния модифицирования поверхности на свойства титанового сплава Ti–6Al–4V, изготовленного методом электронно–лучевого сплавления.

**Экспериментальная часть.** Изготовление образцов из порошка титанового сплава Ti–6Al–4V проводилось на установке электронно–лучевого сплавления ARCAM A2 EBM (Arcam AB, Мельндаль, Швеция) [3]. Средний размер частиц порошка варьировался от 50 до 150 мкм. Образцы имели форму цилиндров диаметром 8 мм и высотой 2 мм. Толщина слоя порошка составляла 70 мкм, использовались стандартные параметры печати для твердого Ti–6Al–4V: минимальный диаметр луча – 250 мкм, рабочий вакуум  $5 \times 10^{-4}$  мбар, область построения образцов: 200x200x380 мм, максимальная мощность луча 3 кВт, скорость перемещения электронного луча – 8000 м/с, диапазон температур процесса (600–1100) °С. Образцы были тщательно очищены в системе извлечения порошка ARCAM, далее они были подвергнуты механической шлифовке и полировке для получения однородной поверхности.

Для исследования влияния обработки поверхности на свойства образцов титанового сплава Ti–6Al–4V, часть из них была подвергнута обработке импульсным электронным пучком (ИЭП). Плотность энергии составила 25 Дж/см<sup>2</sup>, количество импульсов 3, длительность импульса 50 мкс. Обработка проводилась на установке СОЛО в Институте сильноточной электроники СО РАН. В данной работе микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью системы с электронным и сфокусированными пучками Quanta 200 3D в ТГУ. Измерение нанотвердости проводилось на нанотвердомере ННТ–ТТХ S при максимальной нагрузке 400 мН. Анализ данных наноиндентирования проводился методом Оливера–Фарра.

**Результаты.** Результаты исследования микроструктуры титановых образцов, изготовленных ЭЛС, до и после модифицирования импульсным электронным пучком представлены на рисунке 1. Видно, что  $\alpha$ –фаза ограничена зерном  $\beta$ –фазы, в которой хаотично расположены  $\alpha$ –пластины. Установлено, что микроструктура исходного титанового сплава Ti–6Al–4V, изготовленного методом ЭЛС, состоит из колоний  $\alpha$ –пластин в  $\beta$ –матрице. Обработка ИЭП с плотностью энергии 25 Дж/см<sup>2</sup> приводит к существенному изменению микроструктуры поверхности образцов. В результате высокоскоростного нагрева до температуры плавления и последующего охлаждения со скоростями порядка  $10^8$  К/с в поверхностном слое титанового сплава после обработки ИЭП формируются крупные зерна с мартенситными пластинами  $\alpha'$ –фазы.

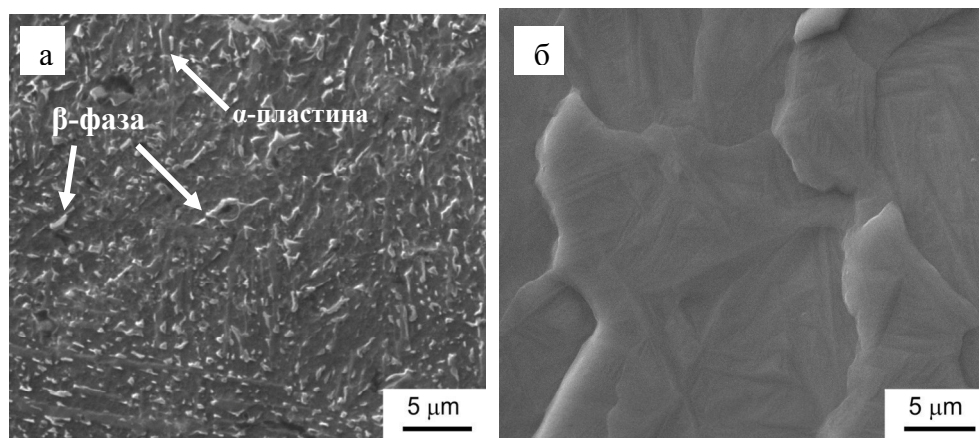


Рис. 1. СЭМ – изображения поверхности образцов, изготовленных методом ЭЛС, до (а) и после (б) модифицирования импульсным электронным пучком

На рисунке 2 представлены диаграммы нагружения для образцов титанового сплава Ti-6Al-4V, изготовленного методом ЭЛС до и после модифицирования импульсным электронным пучком по результатам измерения нанотвердости. Видно, что глубина проникновения индентора в обработанном ИЭП образце, больше чем в исходном. В таблице 1 приведены результаты измерений нанотвердости образцов, а также модуля Юнга.

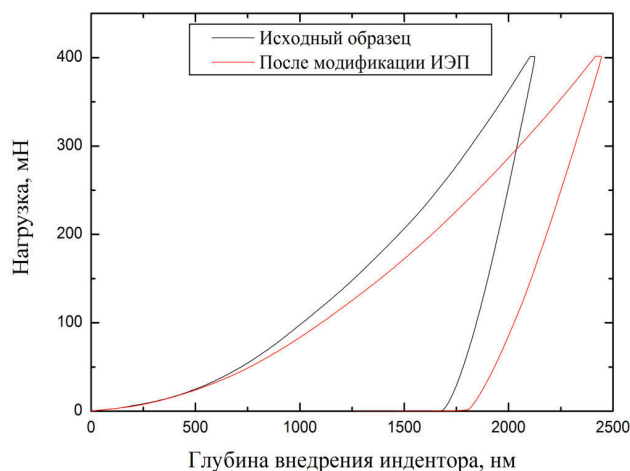


Рис. 2. Диаграммы нагружения для образцов титанового сплава Ti-6Al-4V, изготовленного методом ЭЛС, до и после модифицирования импульсным электронным пучком

Таблица 1

Механические характеристики титанового сплава Ti-6Al-4V, изготовленного ЭЛС, до и после модифицирования ИЭП

Образцы	Нанотвердость $H$ , ГПа	Модуль Юнга $E$ , ГПа
Исходные	$5,45 \pm 0,24$	$122,45 \pm 2,74$
После ИЭП	$4,44 \pm 0,31$	$74,94 \pm 9,21$

**Заключение.** В работе исследовано влияние импульсного электронного пучка на свойства титанового сплава, изготовленного с помощью аддитивной технологии. Согласно проведенным измерениям, после модифицирования импульсным электронным пучком происходит уменьшение нанотвердости образцов на 19 %. Установлено, что в результате воздействия ИЭП происходит изменение микроструктуры образцов. Модифицирование ИЭП приводит к уменьшению твердости поверхности исследуемых образцов, возможно, это связано с отжигом дефектом и снятием внутренних напряжений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панин А. В. и др. Изменение структуры поверхностных слоев технического титана в процессе обработки низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками // Физика металлов и металловедение. – 2016. – Т. 117., №. 6. – С. 571–571.
2. Panin A. et al. Surface modification of 3D-printed Ti-6Al-4V parts by continuous electron beam // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2018. – V. 2051., No. 1. – P. 020225.
3. Standard Specification for Additive Manufacturing Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium with Powder Bed Fusion // ASTM F2924-14, 2014. – 9 p.

УДК 539.22/23

**ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ НА РАЗМЕР ЗЕРЕНА  
ПОВЕХНОСТНОГО СЛОЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА**А.В. Никоненко<sup>1</sup>, Н.А. Попова<sup>2</sup>, Е.Л. Никоненко<sup>2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Е.М. Окс

<sup>1</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, Томск, пр. Ленина, 40, 634050,

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, Томск, пл. Соляная, 2, 634003,

E-mail: [vilatomsk@mail.ru](mailto:vilatomsk@mail.ru)**INFLUENCE OF THE DOSE OF IMPLANTATION WITH ALUMINUM IONS ON THE GRAIN SIZE  
OF THE SURFACE LAYER OF SUBMICROCRYSTALLINE TITANIUM**A.V. Nikonenko<sup>1</sup>, N.A. Popova<sup>2</sup>, E.L. Nikonenko<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.M. Oks

<sup>1</sup>Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050,<sup>2</sup>Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Soljanaja str. 2, 634003E-mail: [vilatomsk@mail.ru](mailto:vilatomsk@mail.ru)

**Abstract.** Studies were carried out on samples of technically pure VT1-0 titanium in the submicrocrystalline state formed by the combined method of multiple uniaxial pressing (abc-pressing), modified by the method of ion implantation. Ion implantation was carried out with aluminum with an irradiation dose of  $1 \times 10^{17}$ ,  $5 \times 10^{17}$  and  $10 \times 10^{17}$  ion / cm<sup>2</sup> at the source MEVVA5.RU. The longitudinal and transverse grain sizes, the elemental and phase composition of the alloy in two states (before and after ion implantation) and depending on the radiation dose are determined. Ion implantation leads to the restructuring of the surface layers of titanium and changes in the size of the depth of the surface layers. There is a decrease in the longitudinal grain size by 5 times at a dose of  $1 \times 10^{17}$  ion / cm<sup>2</sup>. It was found that implantation leads to the formation of intermetallic phases TiAl<sub>3</sub> and Ti<sub>3</sub>Al and aluminum and titanium oxides (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO и Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). An increase in the radiation dose does not lead to qualitative changes in the phase composition, but changes its quantitative characteristics.

**Введение.** Применение титана, как конструкционного материала, обусловлено благоприятным сочетанием его высокой механической прочности, коррозионной стойкости, жаропрочности и малой плотности. К существенному повышению прочностных характеристик в титановых сплавах способствует измельчение зерна. Поэтому особый интерес представляет титан в наноструктурном и мелкозернистом состояниях [1]. Известно, что к значительному улучшению механических и коррозионных свойств также приводит модификация ионами металлов. Также известно, что уменьшение размера зерна титана до субмикрокристаллического (СМК) состояния и дополнительная имплантация приводят к существенному изменению структурно-фазового состояния и формированию дополнительных (вторичных) фаз. Однако, вопросы, связанные с выявлением зависимости между условиями имплантации, размером зерна и структурно-фазовым состоянием, хорошо изучены только для крупнокристаллического состояния

материала. Для ультрамелкозернистого и субмикроструктурного состояний титана при ионной имплантации процессам фазообразования в литературе уделено мало внимания.

Целью данной работы являлось изучение влияния ионной имплантации с различной дозой облучения алюминием на элементный и фазовый состав модифицированного слоя технически чистого титана (сплав ВТ1-0), находящегося в СМК состоянии.

**Материал и методы исследования.** В качестве исследуемого материала был выбран технически чистый титан (сплав ВТ1-0) в СМК-состоянии. Для формирования СМК состояния в заготовках сплава ВТ1-0 применяли комбинированный метод многократного одноосного прессования (abc-прессование). Образцы после abc-прессования были подвергнуты дополнительному отжигу при температуре 573 К, 1 час. Полученные образцы подвергались ионной имплантации.

Ионная имплантация алюминия в сплав ВТ1-0 проведена на ионном источнике MEVVA-V.RU при температуре 623 К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка 6.5 мА / см<sup>2</sup>, расстоянии 60 см от ионно-оптической системы. Времена экспозиции составили: для дозы  $10 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> – 8 часов 20 минут; для  $5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> – 4 часа 10 минут; для  $1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> – 50 минут.

Фазовый состав и микроструктура сплава выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Изучение образцов проводилось в двух состояниях: 1) до имплантации (образцы СМК-сплава ВТ1-0, отожженные при 573 К, 1 час) – исходное состояние и 2) после имплантации с различными дозами облучения. Все исследования проводилось на фольгах, вырезанных перпендикулярно обработанной поверхности образца. Определение размеров зерен выполнено методом секущих по изображениям, полученным в электронном микроскопе. При этом секущие накладывались в двух взаимно перпендикулярных направлениях: одно направление совпадало с продольным размером зерна (L), другое (перпендикулярное) соответствовало поперечному размеру (d). Все данные обрабатывались статистически.

**Результаты и их обсуждение.** Исходное состояние образцов сплава ВТ1-0 получено после проведенного дополнительного отжига при 300<sup>0</sup>С, 1 час. В результате отжига сформировалась зеренная структура с сильно вытянутыми элементами (зернами), средние размеры которых составляют  $\sim (d \times L = 0.08 \times 0.4)$  мкм. ПЭМ-изображение зеренной структуры и распределения поперечных и продольных размеров зерен представлены на рис. 1. Хорошо видно, что зерна являются анизотропными (коэффициент анизотропии  $L/d = 5$ ). Распределения зерен – одномодальные. Основная доля представлена зернами, поперечные размеры которых лежат в интервале 0.04–0.10 мкм, а продольные – до 1 мкм.

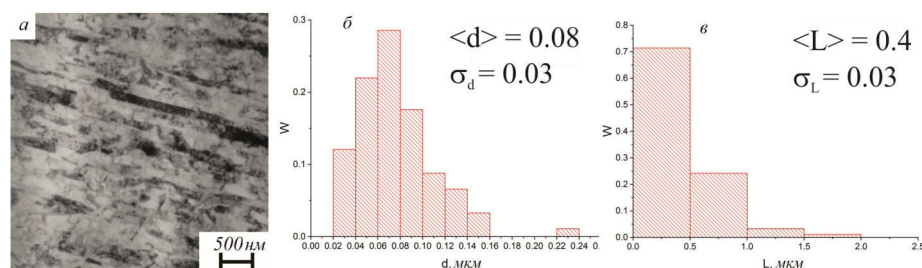


Рис. 1. Изображение микроструктуры (а) и распределение поперечных (б) и продольных (в) размеров зерен сплава ВТ1-0 после отжига



Согласно классификации поликристаллов по размерам зерен, исследуемый сплав, обладающий такими размерами, должен относиться к субмикроструктурным (СМК) материалам.

Проведенные исследования на СМК-сплаве ВТ1-0 показали, что на поверхности образца, независимо от дозы облучения, имплантация приводит к измельчению зерна. Аналогичные результаты были получены ранее в работах, выполненных на крупнокристаллических поликристаллах.

На рис. 2 представлены зависимости средних размеров зерен (продольного и поперечного) от расстояния до имплантированной поверхности. Значения средних размеров зерен сплава ВТ1-0 в исходном состоянии на рис. 2 отмечены пунктирными линиями. Видно, что на поверхности образца имплантация привела к образованию зеренной структуры, в которой средний коэффициент анизотропии  $L/d \sim 1$ . Причем, если при дозе имплантации, равной  $1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, средний поперечный размер зерна относительно исходного значения изменился лишь в  $\sim 1.5$  раза, то продольный размер уменьшился практически в 5 раз.

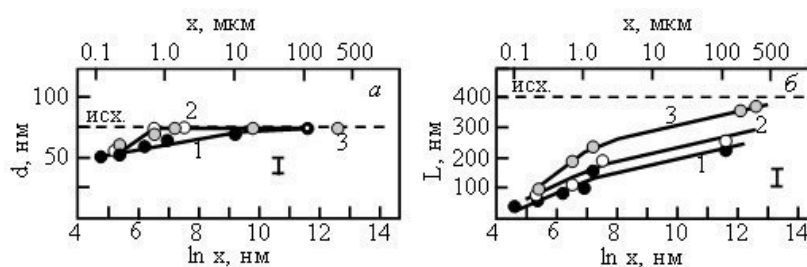


Рис. 2. Влияние дозы имплантации на средний размер зерен ВТ1-0 в зависимости от расстояния от поверхности образца ( $x$ ,  $\ln x$ ): а - средний поперечный размер зерен ( $d$ ), б - средний продольный размер зерен ( $L$ ). Доза при имплантации: 1 -  $1 \times 10^{17}$ ; 2 -  $5 \times 10^{17}$  и 3 -  $10 \times 10^{17}$  ион / см<sup>2</sup>

Проведенные исследования показали, что ионная имплантация слабо влияет на изменение поперечного размера зерна (рис. 2а), но оказывает значительное влияние на изменение продольного размера (рис. 2б). Кроме того, также видно, что изменение среднего продольного размера зерна существенно зависит от дозы имплантации, а именно, чем больше доза имплантации, тем слабее измельчение зерна. Из рис. 2 хорошо видно, что ионная имплантация СМК-сплава оказывает влияние на измельчение зерна по глубине материала, гораздо превышающую проективный пробег ионов алюминия в титан. Можно заключить, что проявляется эффект «дальнодействия», связанный с присутствием внедренной примеси на большую глубину вследствие радиационно-стимулированной диффузии.

**Заключение.** Проведенные методом ПЭМ исследования сплава ВТ1-0 показали, что имплантация титана ионами алюминия независимо от дозы облучения приводит к существенному измельчению исходной зёрненной структуры не только в модифицированном (поверхностном) слое, но и на глубину более 500 мкм от поверхности образца. Причем наибольшее измельчение претерпевает продольный размер зерна. С ростом дозы имплантации процесс измельчения становится менее выражен.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-08-01041 и № 20-38-90066.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikonenko A.V., Popova N.A., Nikonenko E.L., Kurzina I.A. The effect of aluminium ion implantation on the grain size and structure of UFG titanium // Surface & Coatings Technology – 2020. – V. 393 – P. 125750.



УДК: 669.35:539.214

**ЗЕРЕННАЯ СТРУКТУРА И СУБСТРУКТУРА УМЗ-НИКЕЛЯ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО  
УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ**

А.В. Никоненко<sup>1</sup>, Н.А. Попова<sup>2</sup>, Е.Л. Никоненко<sup>2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.В. Соловьёва<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [aliska-nik@mail.ru](mailto:aliska-nik@mail.ru)

**GRAIN STRUCTURE AND SUBSTRUCTURE OF UFG-NI AFTER EQUAL CHANNEL ANGULAR  
PRESSING WAS RESEARCHED**

A.V. Nikonenko<sup>1</sup>, N.A. Popova<sup>2</sup>, E.L. Nikonenko<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Y.V. Solov'eva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq. 2, 634003

**Abstract.** *Transmission electron microscopy was used to study the grain structure of ultrafine-grained nickel obtained by deformation by equal-channel angular pressing. In this method, the samples were subjected to shear deformation by compression along two channels of equal diameter intersecting at an angle of 120° at a temperature of  $T = 4000^\circ \text{C}$  without intermediate annealing. Number of passes  $N = 4$ . It has been established that grains in nickel can be classified into three types: 1) dislocation-free grains – the smallest grains that do not have a substructure (there are no dislocations in them), 2) larger grains containing randomly distributed dislocations or a network substructure, and 3) the largest grains with a cellular or fragmented substructure. The grains are anisotropic. The volume fraction and size of each type of grain in the material have been determined.*

**Введение.** Известно, что измельчение размера зерен может достигаться интенсивной пластической деформацией (ИПД). Это может быть многократное сжатие и прессование, прокатка, гидроэкструзия. К ИПД относится и равноканальное угловое прессование (РКУП) [1, 2]. Используя этот метод удается получать материалы с ультрамелким размером зерен (УМЗ). Объемы получаемых образцов таковы, что позволяют не только исследовать свойства этих материалов, но и изготавливать из них небольшие детали.

УМЗ-металлы и сплавы, полученные путем ИПД, обладают сложной внутренней структурой, методы исследования которой не являются простыми, а результаты – не всегда однозначными. Эта сложная структура УМЗ-материалов часто не учитывается в работах, выполненных разными авторами.

Проблема определения истинного размера зерна является достаточно сложной. На результаты, полученные методом рентгеноструктурного анализа, значительное влияние оказывают внутренние поля напряжений, присутствующие в УМЗ-материалах. Трактовка данных электронной микроскопии

затруднена из-за сложной структуры зерен УМЗ-металлов, которые могут содержать внутри ячейки и фрагменты с разнообразными дислокационными границами.

В настоящее время предложен ряд моделей строения конкретного зерна. В них особое внимание обращается на неравновесный характер границ зерен. Границы зерен искривлены, содержат дислокации различных систем и являются источниками напряжений. Вследствие этого они имеют заметную конечную толщину и поэтому, чем мельче размер зерна, тем больше доля материала является зернограницной. Значительно меньше изучена внутренняя структура зерен.

Настоящая работа посвящена описанию основных элементов, формирующих структуру УМЗ-никеля, полученных методом ИПД. Подчеркнем, что это описание является количественным и статистическим.

**Материал и метод исследования.** В работе были использованы образцы никеля, приготовленные методом равноканального углового прессования (РКУП). При РКУП образцы подвергались сдвиговой деформации путем сжатия по двум пересекающимся под углом 120 градусов каналам равного диаметра при температуре 400<sup>0</sup>С без промежуточных отжигов. Полученные образцы исследовались методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах в электронном микроскопе ЭМ-125К с использованием гониометрической приставки и при ускоряющем напряжении 125 кВ.

Фольги для электронной микроскопии готовили методом электрополировки в специальных режимах, позволяющих получить большие площади для просмотра на контролируемом расстоянии от поверхности образца. Толщина участков фольги при просмотре в электронном микроскопе была  $\sim (170 \pm 25)$  нм. Статистическая обработка результатов проводилась по непрерывным участкам образца площадью  $\sim 80$  мкм<sup>2</sup>, содержащей 500–1000 зерен. Среднее увеличение в колонне микроскопа было 40000–60000 крат. Размеры зерен и скалярную плотность дислокаций измеряли методом секущей.

**Результаты и их обсуждение.** На рис.1а представлено изображение зеренной структуры УМЗ-никеля после равноканального углового прессования (РКУ). Хорошо видно, что зерна по форме являются

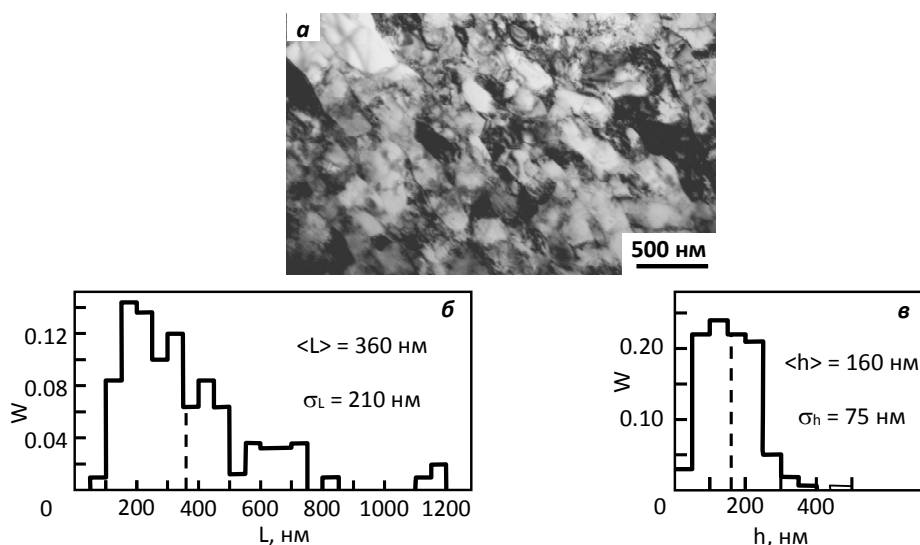


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а) и распределения размеров (б – продольного  $L$ , в – поперечного  $h$ ) зерен УМЗ-никеля после РКУП. Пунктирными линиями на (б) и (в) отмечены средние размеры  $L$  и  $h$

анизотропными. При среднем размере зерен (продольный  $L = 360$  нм, поперечный  $h = 160$  нм) величины продольных размеров  $L$  простираются от 500 нм до 1,2 мкм с дисперсией, равной 210 нм, величины

поперечных размеров  $h$  – от десятков нанометров до 500 нм с дисперсией, равной 75 нм. Распределения зерен ( $L$  и  $h$ ) по размерам для УМЗ-никеля приведена на рис.1б-в.

При более детальном изучении зеренной структуры УМЗ-никеля после РКУП в соответствии с характером дислокационной структуры, которая в них наблюдается, можно выделить три типа зерен: 1) бездислокационные зерна – зерна, не обладающие субструктурой (в них практически отсутствуют дислокации), 2) зерна, содержащие хаотически распределенные дислокации или сетчатую субструктуру, и 3) зерна с ячеистой или фрагментированной субструктурой. Типичные ПЭМ-изображения этих зерен приведены на рис.2.

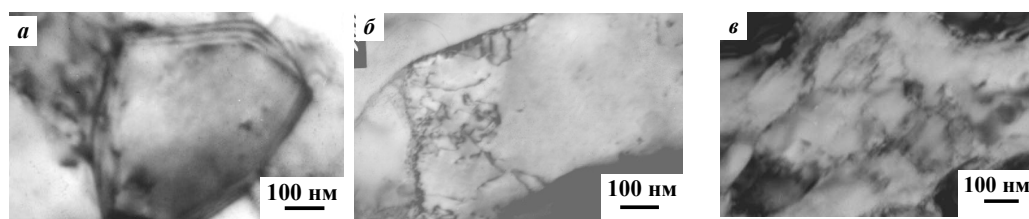


Рис. 2. ПЭМ-изображения бездислокационных зерен (а), зерен с хаотической дислокационной субструктурой (б) и зерен с дислокационными ячейками (в)

Средний продольный размер зерен первого типа составляет  $190 \pm 30$  нм, зерен второго типа –  $370 \pm 120$  нм и зерен третьего типа –  $440 \pm 100$  нм. Средний поперечный размер зерен первого типа –  $110 \pm 25$  нм, зерен второго типа –  $160 \pm 35$  нм и зерен третьего типа –  $180 \pm 30$  нм. Таким образом, видно, что зерна первого типа (бездислокационные зерна) являются самыми мелкими зернами, а зерна третьего типа (зерна с ячеистой или фрагментированной субструктурой) – самыми крупными.

Доля зерен первого типа в объеме материале составляет величину, равную 22%, второго типа – 10% и третьего типа – 68%. То есть после проведенной РКУП зеренная структура УМЗ-никеля – это, в основном, зерна с ячеистой или фрагментированной субструктурой.

**Закключение.** Установлено, что зерна можно классифицировать на три типа: 1) бездислокационные зерна – самые мелкие зерна – не обладающие субструктурой, 2) более крупные – содержащие хаотически распределенные дислокации или сетчатую субструктуру, и 3) самые крупные – с ячеистой или фрагментированной субструктурой. Все зерна анизотропны.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279с.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. – М.: ИКЦ Академкнига, 2007. – 397с.

УДК 539.2

## СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЖАРОПРОЧНОМ СПЛАВЕ НА ОСНОВЕ

## NI-AL-CR ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ РЕНИЕМ

А.В. Никоненко<sup>1</sup>, Н.А. Попова<sup>2</sup>, Е.Л. Никоненко<sup>2</sup>Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Е.Л. Никоненко<sup>2</sup><sup>1</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, Томск, пр. Ленина, 40, 634050,

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, Томск, пл. Соляная, 2, 634003,

E-mail: [vilatomsk@mail.ru](mailto:vilatomsk@mail.ru)

## STRUCTURE AND PHASE CHANGES IN HEAT-TEMPERATURE ALLOY

## ON NI-AL-CR BASE AT ALLOYING BY RHENIUM

A.V. Nikonenko<sup>1</sup>, N.A. Popova<sup>2</sup>, E.L. Nikonenko<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Ph.D. E.L. Nikonenko<sup>2</sup><sup>1</sup>Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050,<sup>2</sup>Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Soljanaja str. 2, 634003E-mail: [vilatomsk@mail.ru](mailto:vilatomsk@mail.ru)

**Abstract.** The paper presents the scanning and transmission electron microscope investigations of the structure, phase composition, and morphology of heat-resisting alloy modified by thermal treatment and additionally alloying by rhenium. Rhenium alloy is obtained by the directional crystallization technique. The structural investigations are carried out for two state of the alloy, i.e. 1) original (after the directional crystallization); 2) after the directional crystallization with the 1150°C annealing during 1 h and 1100°C annealing during 480 h. It is shown that fcc-based  $\gamma$ - and  $\gamma'$ -phases are primary in all states of the alloy.  $\gamma'$ -phase has  $L1_2$  structure, while  $\gamma$ -phase is a disordered phase. Rhenium are phase-formation element. Investigations show that the high-temperature annealing modifies the structural and phase conditions of the heat-resisting alloy.

**Введение.** Достижения современной техники в значительной степени обусловлены созданием и применением металлических материалов, обладающих необходимыми служебными свойствами. Одним из перспективных направлений является создание сплавов, содержащих интерметаллидные фазы. Примером как раз и являются суперсплавы на основе смеси  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фаз, в которых  $\gamma$ -фаза представляет собой неупорядоченный ГЦК-твердый раствор на основе, например, никеля и алюминия, а  $\gamma'$ - фаза (в этом случае фаза  $Ni_3Al$ ) - упорядоченную фазу со сверхструктурой  $L1_2$  [1]. В настоящее время суперсплавы создаются часто на основе сплава никеля и алюминия, легированного различными тугоплавкими элементами. Такие суперсплавы являются многокомпонентными, где наряду с Ni и Al находятся атомы других элементов таких как Ti, Cr, Co, Mo, W, Ta, Nb, Hf, Re. Легирование Re, увеличивает рабочую температуру и влечет за собой появление внутри материала топологически плотноупакованных фаз (ТСП-phases), называемых фазами Франка – Каспера [1, 2]. Эти фазы могут

оказывать сложное влияние на структуру и свойства суперсплавов и поэтому сплавы, содержащие их, должны детально изучаться.

Целью работы являлось качественные и количественные исследования структуры, фазового состава, морфологии фаз сложнолегированного жаропрочного сплава, дополнительно легированного Re, как в исходном состоянии, так и после термообработок.

**Материал и методы исследования.** Исследование структуры сплава проводилось в двух состояниях: 1) исходное состояние – после направленной кристаллизации (НК); 2) НК + отжиг при температуре  $T = 1150^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа + отжиг при температуре  $T = 1100^{\circ}\text{C}$  в течение 480 часов. Все состояния сплава обладали монокристаллической структурой с ориентацией [001].

Основные элементы сплава: Ni – ~70 ат.%, Al – ~17 ат.% и Cr – ~5 ат.%. Легирующими элементами были Mo, W, Ta, Ti, Co, Co с суммарным количеством ~7 ат.%, Re – 0,4 ат.%.

В работе было использовано два метода исследования: 1) метод просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ) и 2) метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). С помощью метода РЭМ были идентифицированы следующие параметры структуры: форма и размеры крупных ( $\geq 1$  мкм) частиц фазы  $\gamma'$  и вторичных фаз, их взаимное расположение и объемные доли. Изображения тонкой структуры материала, полученные при использовании метода ПЭМ, были использованы, во-первых, для классификации структуры; во-вторых, для идентификации фаз, определения размеров, объемной доли основных  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз и выделений вторых фаз ( $\leq 1$  мкм).

**Результаты и их обсуждение. Фазовый состав.** Метод электронной микроскопии показал наличие в разных состояниях сплава совокупности ряда фаз, качественный и количественный состав которых зависит от термообработки (см. табл.1). Наблюдаемые в суперсплаве фазы можно классифицировать на основные и вторичные. Эта классификация основывается на объемной доле фаз, их роли в сплаве и стационарном или однократном присутствии. Как видно из табл.1, основными фазами являются  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фазы. В исследуемом сплаве эти фазы присутствуют в виде квазикубоидов  $\gamma'$ -фазы, разделенных прослойками  $\gamma$ -фазы. Остальные фазы являются вторичными [1, 2].

Одна из вторичных фаз -  $\beta$ -фаза (табл.1). Под этим символом здесь определены две фазы: 1)  $\beta$ -NiAl и 2) AlRe с параметром кристаллической решетки  $a = 0.288$  нм.

Таблица 1

Фазовый состав сплава и количественные характеристики фаз

Фазы	Тип кристаллической решетки	Пространственная группа	Объемная доля фаз, %	
			После НК	После НК+отжигов
$\gamma'$	Кубич.	Pm3m	85.6	90.0
$\gamma$	Кубич.	Fm3m	8.0	9.0
$\beta$	Кубич.	Pm $\bar{3}$ m	5.0	0
$\chi$	Кубич.	I43m	1.4	0
$\sigma$	Тетрагон.	P4 <sub>2</sub> /mmn	0	1.0

Следующие две фазы  $\sigma$  и  $\chi$  (см. табл.1) относятся к топологически плотноупакованным фазам, или по-другому, к фазам Франка-Каспера. Их появление обязано присутствию в сплаве Re.

**Морфология фаз.** Известно, что структура суперсплавов представляет собой смесь ( $\gamma+\gamma'$ )-фаз. Эта смесь имеет морфологически правильную кристаллографическую ориентацию и формирует

квазимонокристаллическую структуру. Присутствие в сплаве фазообразующих металлов, таких как рений, осложняет структуру суперсплава и вызывает появление в нем участков с нарушенной  $\gamma/\gamma'$ -структурой. Присутствию Re обязано формирование части  $\beta$ -фазы и формирование фаз  $\sigma$  и  $\chi$  – полностью. Образование этих четырех фаз вносит серьезное нарушение в структуру квазикубоидов  $\gamma/\gamma'$ . Вторичные фазы имеют форму игл или пластин. Re не заполняет весь объем сплава, а присутствует лишь в участках, то во всех состояниях сплава нарушенным оказалась лишь часть объема квазикубоидов  $\gamma/\gamma'$ .

Интегральное изображение структуры сплава после НК, полученное методом РЭМ при меньшем увеличении, представлено на рис. 1а. Из рис. 1а следует, что большую часть объема сплава представляют квазикубоиды, целые и нарушенные. Расслоение по Re хорошо видно благодаря выделению  $\beta$ -фазы. Частицы  $\beta$ -фазы так же представлены на рис. 1а.

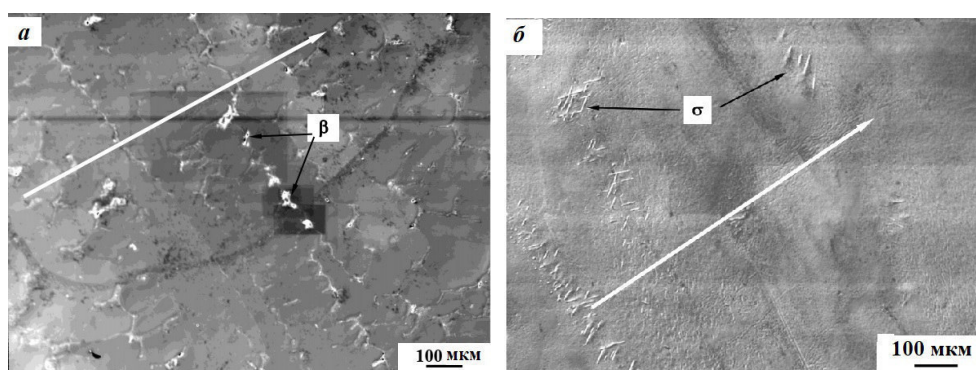


Рис. 1. Изображение структуры сплава, полученное методом РЭМ: а – изображение сплава после НК; б – изображение сплава после НК и отжига. Черными стрелками на (а) отмечены примеры частиц  $\beta$ -фазы, на (б) –  $\sigma$ -фазы; белыми стрелками – направление периодичности

На рис. 1б представлено изображение структуры сплава после НК и отжига, полученное методом РЭМ. Хорошо видно распределение частиц  $\sigma$ -фазы, чередующейся с идеальной структурой  $\gamma/\gamma'$ -фаз.

Таким образом, анализ рисунка 1а и 1б свидетельствует о наличии периодичности в расположении пространственных структур (структурно-фазовые состояния – «А», «В», «С», «А'» и «В'»). Направление периодичности указано длинной стрелкой на изображениях структуры (рис. 1). Вдоль него чередуются идеальное состояние  $\gamma/\gamma'$ -смеси и сильно нарушенное ( $\gamma' + \gamma$  + вторичные фазы).

**Заключение.** Периодичная структура суперсплава при подходящей ориентации упрочняет сплав.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-08-01041 и № 20-38-90066 и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Э. В., Смирнов А. Н., Никоненко Е. Л. и др. Морфология фаз и фазовые превращения при термической обработке суперсплавов на основе Ni–Al–Cr и Ni–Al–Co. Масштабные и концентрационные эффекты. – М.: Инновационное машиностроение, 2016. – 175 с.
2. Koneva N.A., Nikonenko E.L., Nikonenko A.V., Popova N.A. Microstructural Changes in Ni-Al-Cr-Based Heat-Resistant Alloy with Re Addition // Crystals. - 2021. – V.11. – P.89 (1-13).



УДК 538.91:538.97

**ДИФФУЗИОННЫЕ БАРЬЕРЫ ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА  
МЕЖДУ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ Zr/Nb: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

С.О. Огнев, Л.А. Святкин

Научный руководитель: к.т.н., Р.С. Лаптев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [sool@tpu.ru](mailto:sool@tpu.ru)

**DIFFUSION BARRIERS FOR A HYDROGEN ATOM NEAR THE SECTION BETWEEN Zr/Nb  
METAL LAYERS: FIRST PRINCIPLE CALCULATIONS**

S.O. Ognev, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: Ph.D., R.S. Laptev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [sool@tpu.ru](mailto:sool@tpu.ru)

**Abstract.** *We present the results of ab initio study of hydrogen migration paths in Zr layers of a layered Zr / Nb structure using the electron density functional theory. It was found that the height of the diffusion barriers near the interface decrease for the considered diffusion jumps. The length of the diffusion jumps varies ambiguously depending on the shifts of zirconium atoms from the ideal lattice sites as a result of its distortion near the interface.*

**Введение.** Сплавы на основе циркония широко используют для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов в водо-водяных ядерных реакторах на тепловых нейтронах. В процессе эксплуатации эти сплавы подвергаются интенсивному воздействию со стороны водорода, накопление которого в материалах приводит к их водородному охрупчиванию и, как следствие, снижению срока службы изделий [1]. Для увеличения срока эксплуатации материалов на поверхность изделий наносят различные защитные покрытия. Одними из перспективных среди таких покрытий являются многослойные структуры из чередующихся слоев циркония и ниобия, которые интересны способностью к саморегенерации, проявляющейся в миграции дефектов в область границы раздела. Атом водорода, диффундирующий в кристаллической решетке металла, взаимодействует с дефектами решетки, подразделяющимися на равновесные (вакансии, атомы в междоузлиях) и неравновесные (границы зерен, дислокации, включения инородных фаз и т.п.). Наличие границы раздела следует считать комплексом равновесных дефектов, который приводит к изменению энергетических характеристик диффузионных барьеров даже при использовании простейшей теории диффузии. Целью данной работы является выявление влияния границы раздела между металлическими слоями Zr/Nb на профили диффузионных барьеров атома водорода в слое цирконии.

**Метод и детали расчета.** Расчеты из первых принципов были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля [2]. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента в форме Пердью, Берка и Эрнцехофа [3]. Работы

выполнялась в пакете программ ABINIT [4]. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы цирконий-ниобий-водород. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 50 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке k-точек  $3 \times 3 \times 1$  всей зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 820 эВ. Для расчета профиля диффузионного барьера использовался метод упругой ленты.

**Результаты и обсуждения.** В работе рассматривались пути диффузии атома водорода в цирконии, изображенные на рис. 1. Профили диффузионных барьеров были рассчитаны в цирконии, так как согласно нашим расчетам энергии связи водорода в слоях циркония заметно выше, чем в слоях ниобия. Высота диффузионного барьера определяется как разность между энергиями системы при различных положениях атома водорода. Формулы для расчета профилей диффузионных барьеров в цирконии и слоистой структуре:

$$E = E_i(\text{Zr}_{36}\text{H}) - E_0(\text{Zr}_{36}\text{H}), \quad (1)$$

$$E = E_i(\text{Zr}_{36}\text{Nb}_{36}\text{H}) - E_0(\text{Zr}_{36}\text{Nb}_{36}\text{H}), \quad (2)$$

где  $E_0(\text{Zr}_{36}\text{H})$  и  $E_0(\text{Zr}_{36}\text{Nb}_{36}\text{H})$  – энергии систем цирконий–водород и цирконий–ниобий–водород, соответственно, когда атом водорода находится в исходном междоузлии перед диффузионным скачком,  $E_i(\text{Zr}_{36}\text{H})$  и  $E_i(\text{Zr}_{36}\text{Nb}_{36}\text{H})$  – энергии систем цирконий–водород и цирконий–ниобий–водород, соответственно, когда атом водорода находится в  $i$ -ом положении диффузионного скачка. Результаты расчетов представлены на рис. 2.

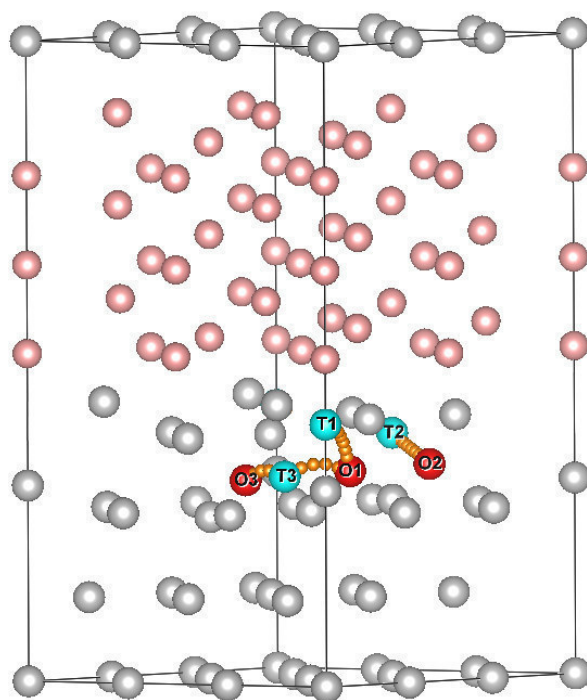


Рис. 1. Пути диффузии водорода в многослойной структуре  $\text{Zr}_{36}\text{Nb}_{36}\text{H}$ .

Серым и розовым показаны атомы циркония и ниобия, соответственно, красным и голубым показаны, соответственно, окта- и тетраэдрические междоузлия, оранжевым показаны промежуточные позиции атома водорода

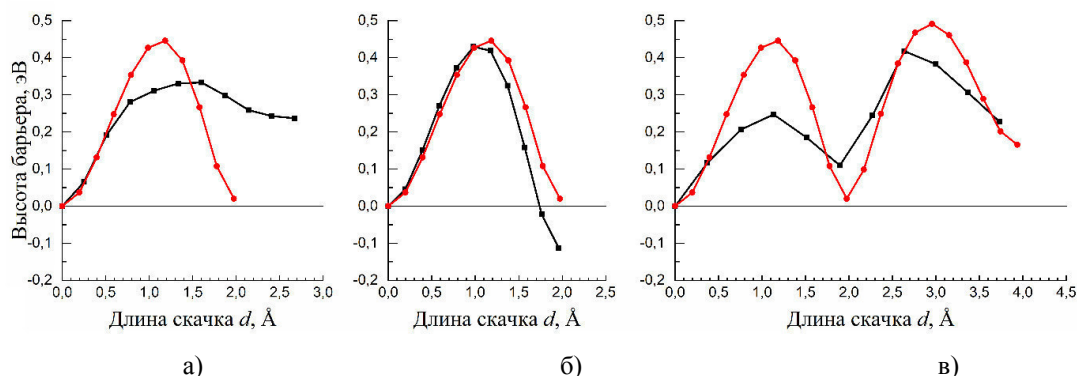


Рис. 2. Профили диффузионных барьеров в слое циркония слоистой структуры Zr/Nb, показаны черным, и в чистом цирконии, показаны красным: а) диффузия из O1 в T1 междоузлия; б) Диффузия из O2 в T2 междоузлия; в) диффузия из O1 в O3 междоузлия через промежуточное T3 междоузлие

В работе установлено, что длина диффузионных скачков для большинства рассмотренных случаев в слое циркония слоистой структуры Zr/Nb меньше на величину не более 6%, чем в чистом цирконии. Исключением являются диффузионный скачок между O1 и T1 междоузлиями, длина скачка которого в слое циркония слоистой структуры Zr/Nb на 35% больше, чем в чистом цирконии. Это обусловлено сильным искажением решётки циркония в результате релаксации вблизи границы раздела, что приводит к ситуации, когда тетраэдрическое междоузлие перестает быть таковым и становится одним из энергетически выгодных положений для атома водорода на границе раздела между цирконием и ниобием. Выявлено уменьшение высоты диффузионных барьеров на 25% для диффузионного скачка O1-T1, 4% для O2-T2, 44 % для O1-T3 и 34% для T3-O3. Это обусловлено значительным смещением атомов циркония к границе раздела в слоистой структуре Zr/Nb.

**Закключение.** В работе выполнены первопринципные расчеты профилей диффузионных барьеров для атома водорода в слое циркония многослойной структуры Zr/Nb. Установлено, что вблизи границы раздела высота диффузионных барьеров уменьшается вплоть до 44% для рассмотренных диффузионных скачков. Длина диффузионных скачков изменяется неоднозначно в зависимости от смещения атомов циркония из узлов идеальной решетки в результате ее искажения вблизи границы раздела.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10343).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McRae G.A., Coleman C.E., Leitch B.W. The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys / G.A. McRae // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 396. – P. 130–143.
2. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88., № 8. – P. 085117(1-10).
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.
4. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org>. (дата обращения: 25.02.2021)

УДК 620.186

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 08X18H10T  
НА ФОРМИРОВАНИЕ ПРИГРАНИЧНОЙ ОБЛАСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА  
FE-CU, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ ПРОВОЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ  
АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

К.С. Осипович

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.А. Колубаев  
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055  
E-mail: Osipovich\_k@ispms.tsc.ru

**THE INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS OF STAINLESS STEEL AISI 321 ON THE  
FORMATION OF THE INTERFACIAL OF A FE-CU BIMETALLIC SAMPLE PRODUCED  
BY WIRE-FEED ELECTRON BEAM ADDITIVE MANUFACTURING**

K.S. Osipovich

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev  
Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055  
E-mail: Osipovich\_k@ispms.tsc.ru

***Abstract.** In the present work microstructural analysis of the boundary area of bimetallic sample Fe-Cu was carried out. The sample in the form of a vertical "wall" of heterogeneous materials - stainless steel AISI 321 and copper C11000 was obtained by wire-feed electron-beam additive manufacturing. The presence of sharp boundaries between inclusions and matrix of these immiscible materials was shown. The steel inclusions had intraphase delamination. Neither between the basic elements of the bimetallic compound Fe and Cu nor between the alloying elements included in the stainless steel, the formation of intermetallic compounds was detected.*

**Введение.** Разнородные изделия изготавливаются с использованием двух (биметаллические) и более металлов или сплавов (полиметаллические). Это связано с тем, что многие промышленные проблемы не могут быть решены с использованием только отдельного материала на основе металла или сплава (монометаллических материалов). Например, в определенных условиях эксплуатации материал должен иметь высокую скорость теплопередачи с минимальными тепловыми потерями, а также противостоять любой форме коррозии в рабочей среде. Медь обладает высокими характеристиками теплопроводности, но при этом имеет меньшую коррозионную стойкость по сравнению с нержавеющей сталью. Таким образом, соединения «медь – нержавеющая сталь» требуются в атомной энергетике в качестве одного из важных компонентов вакуумных камер для ускорителей частиц, а также в криогенной технике, обеспечивающих высокую электрическую проводимость меди и высокой механической прочности стали. Чтобы объединить преимущества нержавеющей стали с медью, необходимо применить подходящий процесс изготовления. Но, нержавеющая сталь и медь являются разнородными материалами с сильно различными тепловыми, физическими и химическими свойствами. Медь может проводить

тепловую энергию в 10 раз быстрее, чем сталь, которая имеет тенденцию быстро рассеивать тепло, что затрудняет достижение точки плавления во время изготовления. Это объясняется различием в значениях температуры плавления (Cu – 1085° C, SS – 1400÷1500° C) и теплопроводности (Cu – 401 Вт/мК, SS – 17÷19 Вт/мК), что затрудняет задачу соединения для любых процессов сварки плавлением. В дополнение к этому, медь имеет очень ограниченную растворимость со сталью в жидком состоянии, а также проникновение меди вдоль зоны теплового воздействия стали может привести к горячему растрескиванию [1]. При этом, на диаграмме состояния системы Fe-Cu не содержится интерметаллидных фаз, за исключением малой области ограниченной растворимости между Cu и Fe [2]. Водород легко растворяется в жидкой меди и способствует образованию пор в области соединения биметалла [3]. Жидкофазное разделение между Cu и Fe обычно наблюдается в процессах лазерной, электронно-лучевой и дуговой сварки [4]. В этом случае наличие жидкофазного разделения приводит к формированию пор или трещин, что негативно сказывается на механических свойствах готового изделия. Во избежание данных проблем при изготовлении биметаллического изделия из разнородных материалов, которые приводят к потере качества и надежности готовых конструкций, необходимо исследовать закономерности формирования структуры. Поэтому целью данной работы является изучение формирования приграничной области биметаллического образца на основе разнородных материалов нержавеющей стали 12X18H10T и чистой меди М1, сформированных методом проволоочной электронно-лучевой аддитивной технологии.

**Экспериментальная часть.** Образцы были получены на экспериментальной установке для аддитивного электронно-лучевого производства металлических изделий. Для 3D-печати образцов использовали проволоку из нержавеющей стали 12X18H10T и проволоку технической чистой меди марки М1. Диаметр проволоки из стали составлял 1,2 мм, диаметр медной проволоки – 1 мм. Стальную подложку закрепляли на трехкоординатном водоохлаждаемом столе. Электронным лучом формировалась ванна расплава. В нее подавали проволоку и осуществляли 3D-печать вертикальной стенки методом послойного нанесения материала. Для изготовления вертикальной стенки была выбрана поочередная стратегия нанесения разнородных проволок. При использовании разнородных материалов с различными теплофизическими свойствами в качестве филаментов для печати необходимо варьировать низкими и высокими значениями тепловложений в зависимости от материала. Из образцов в виде вертикальных «стенок» с помощью электроэрозионного станка DK7750 вырезались образцы для изучения микроструктурных исследований. Анализ элементного состава биметаллического образца проводили с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss LEO EVO 50 с приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа.

**Результаты.** Макроструктура аддитивного биметаллического изделия из нержавеющей стали и меди показала наличие ярко выраженной границы при смене подачи проволоочного филамента стали на медь. В медной области наблюдаются включения Fe-Cr-Ni произвольной формы, в стальной области – медные включения круглой формы. Различие форм включений напрямую зависит от термофизических свойств стали и меди, так как устанавливается конвективными процессами, а именно термокапиллярной конвекцией. Так как электронно-лучевое аддитивное производство подразумевает под собой быстрое затвердевание уже нанесенного слоя, то скорость передачи тепла от нанесенного слоя к первому слою высока. За счет высокой теплопроводности меди  $\lambda_{Cu}$ , которая почти в 25 раз превышает

теплопроводность стали  $\lambda_{ss}$ . Поэтому система претерпела переохлаждение и вошла в широкий зазор смесиваемости. В зазоре смесиваемости переохлажденная жидкость разделилась на жидкое железо и жидкую медь. Кроме того, обе разделенные жидкие фазы были затвердевшие, одна в виде частиц, а другая в виде матрицы. Необходимо отметить, что в таком случае на формирование частиц на поверхности матрицы влияние оказывает не только эффект поверхностного натяжения между жидкостью меди и расплавом стали, но и термосиловые поля. Причем межфазные границы включений стали и частиц меди являются резкими без наличия переходных областей. В области формирования частиц из меди и стали происходит образование вторичных фаз, контрастно выделяющихся на фоне меди и аустенитной стали. Включения стали имеют области, которые обогащены Cr и обеднены Ni, как показывают результаты картирования. Подробный анализ микроструктуры показал, что при этом нет образования интерметаллидов ни между Fe и Cu, что согласуется литературными данными [2], ни между легирующими элементами, входящими в состав нержавеющей стали. Наблюдается лишь расслоение, которое происходит во время нанесения проволоочного филамента в ванну расплава в жидком состоянии.

**Заключение.** Биметаллическое изделие Fe-Cu, сформированное методом проволоочной электронно-лучевой аддитивной технологии, имеет граничную область с резким структурным градиентом. Вблизи данной области наблюдаются различной формы и размера включения стали и меди. При формировании включений выделяется ярко-выраженная граница с основным металлом и, как следствие, отсутствие условий для формирования интерметаллидных соединений. При этом, включения стали имеют неоднородный по площади состав – в некоторых областях происходит обогащение по Cr и обеднение по Ni, что объясняется наличием фазового расслоения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90173.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mai T.A., Spowage A.C. Characterisation of dissimilar joints in laser welding of steel-kovar, copper-steel and copper-aluminium // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – V. 374. – P. 224–233.
2. Tan C., Zhou K., Ma W., Min L. Interfacial characteristic and mechanical performance of maraging steel-copper functional bimetal produced by selective laser melting based hybrid manufacture // Mater. Des. – 2018. – V. 155. – P. 77–85.
3. Chen S., Huang J., Xia J., Zhao X., Lin S. Influence of processing parameters on the characteristics of stainless steel/copper laser welding // J. Mater. Process. Technol. – 2015. – V. 222. – P. 43–51.
4. Le T.N., Lo Y.L. Effects of sulfur concentration and Marangoni convection on melt-pool formation in transition mode of selective laser melting process // Mater. Des. – 2019. – V. 179. – P. 107866.



УДК 620.186

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ  
АДДИТИВНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

А.О. Панфилов<sup>1,2</sup>, Е.О. Княжев<sup>1,2</sup>, А.В. Гусарова<sup>2</sup>

Научный руководитель: к.т.н. А.В. Чумаевский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)

**REGULARITIES OF FORMATION POLYMETALLIC MATERIALS BY ADDITIVE ELECTRON  
BEAM TECHNOLOGY**

A.O. Panfilov<sup>1,2</sup>, E.O. Knyazhev<sup>1,2</sup>, A.V. Gusarova<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Ph.D., A.V. Chumaevskii<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup>Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055

E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)

**Abstract.** *Samples of functional-gradient materials of the "copper-aluminum" system on a stainless steel substrate were obtained by the method of additive electron-beam technology with wire filament. The heterogeneity of the materials structure in different areas of the structural gradient was studied by the method of optical microscopy. Functionally-gradient materials of various compositions with the presence of a smooth and sharp gradient of the structure from copper to copper-aluminum alloy have been investigated. The results indicate the presence of heterogeneities in the composition and structural defects in materials and the need to find ways to eliminate them.*

**Введение.** Получение функционально-градиентных материалов из металлов и сплавов методами аддитивных технологий является одной из наиболее актуальных задач в настоящее время [1-5]. Такое положение обусловлено растущей потребностью различных отраслей промышленности для получения изделий из материалов с существенно различающимися параметрами теплопроводности, коррозионной стойкости, жаропрочности и др. [1-3,5]. Указанные сочетания могут применяться для создания трибологически стойких структур на поверхности различных металлов и сплавов, отвода тепла от штампов горячей штамповки и др. Одними из материалов, потенциально имеющих применение с использованием высокой тепло- и электропроводности в сочетании с упрочненным и износостойким поверхностным слоем являются медь и медные сплавы, а также композиционные материалы на их основе. Одним из актуальных сочетаний для таких сплавов является совмещение в одном изделии меди и композиционного материала системы «медь-алюминий», что позволит за счет твердорастворного и дисперсного интерметаллидного упрочнения материала формировать упрочненные слои на поверхности

меди и её сплавов непосредственно в процессе печати регулируя состав полиметаллической композиции. Целью настоящей работы является получение полиметаллических материалов системы «медь-алюминий» на подложке из нержавеющей стали методом электронно-лучевой проволоочной технологии с управляемой подачей филаментов в ванну расплава.

**Экспериментальная часть.** Образцы получали на экспериментальной установке в ИФПМ СО РАН. Изначально на поверхность подложки из нержавеющей стали наносили медные слои. Затем, начинали вводить в ванну расплава второй филамента из алюминиевого сплава АМг5 с повышением интенсивности подвода алюминиевого сплава и снижением для меди. В результате формировали на поверхности меди градиентный слой с переходом от чистой меди через зону твердых растворов - к интерметаллидному слою на поверхности. Полученные образцы исследовали методом оптической микроскопии на приборах Olympus LEXT 4100 и Altami MET1C.

**Результаты.** Структура зоны градиента от подложки - к медным слоям представлена неоднородными механическими смесями аустенитных и медных фрагментов (рис. 1). Медь частично внедряется в подложку за счет интенсивного проплавления последней электронным лучом. Сталь, в результате меньшей плотности, замешивается в медь на существенную глубину, в том числе в виде крупных фрагментов. Существенных дефектов структуры при этом практически не выделяется.

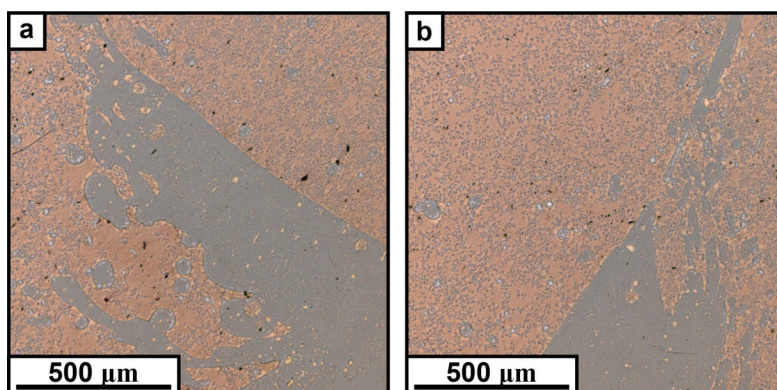


Рис. 1. Зона структурного градиента от стальной подложки - к медным слоям образца

структуре градиента медь-алюминий, напротив, образование дефектов отмечается в достаточно большом количестве (рис.2, рис. 3). Наиболее существенными из дефектов являются поры и трещины (рис. 2, а). Наиболее оптимальным является образование смешанной прослойки (рис. 2,б).

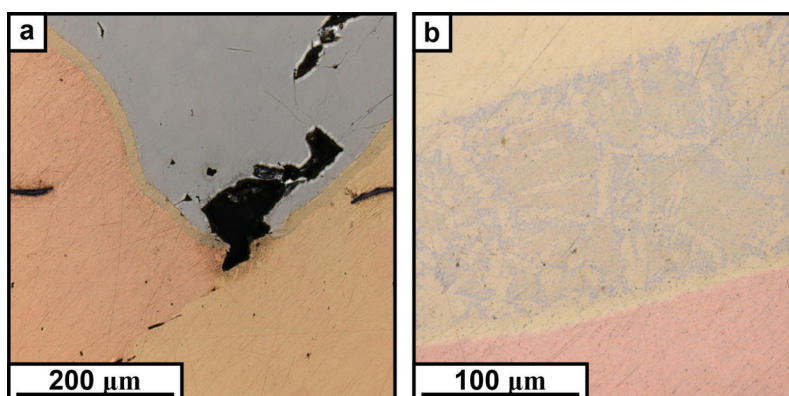


Рис. 2. Зона структурного градиента от медных слоёв - к интерметаллидным слоям

При образовании структур с содержанием интерметаллидных фаз происходит образование дендритной структуры с частицами интерметаллидов между ветвями дендритов (рис. 2, б). В таком случае дефектов в виде трещин или расслоений не наблюдается.

При приближении к зоне интерметаллидных слоёв наблюдается образование крупных фрагментов из интерметаллидов различного типа, в условиях плавного перехода от твердорастворных слоёв - к интерметаллидным не проявляющих тенденции к образованию трещин, даже при наличии существенных неоднородностей строения (рис. 3).

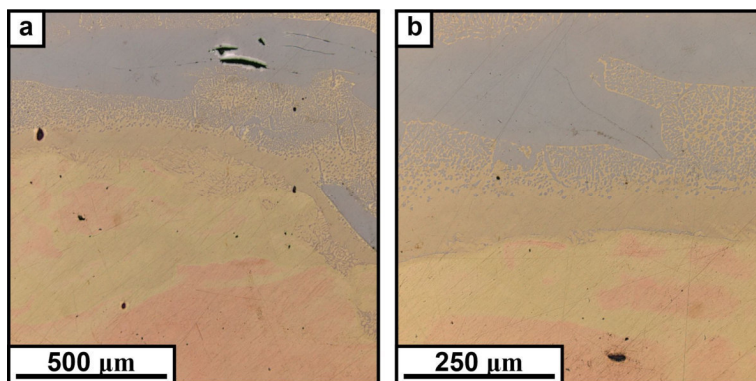


Рис. 3. Неоднородности зоны структурного градиента от медных слоёв - к интерметаллидным слоям

**Заключение.** Проведенные исследования показывают, что с использованием метода градиентной плавной подачи материала в ванну расплава при электронно-лучевой аддитивной технологии возможно получение функционально-градиентных изделий системы медь-алюминий с образованием на поверхности интерметаллидных слоёв сложного состава. Неоднородности структуры в зоне градиента с одной стороны достаточно существенны как при переходе от подложки - к меди, так и от меди - к поверхности, но, несмотря на это они не выявляют образования отслоений или растрескиваний в структуре.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh, S., Singh, H. Effect of electroplated interlayers on bonding mechanism of cold-sprayed copper on SS316L steel substrate // Vacuum. – 2020. – V. 172. – P. 109092.
2. Singh, S., Singh, H., Chaudhary, S., Buddu, R.K. Effect of substrate surface roughness on properties of cold-sprayed copper coatings on SS316L steel // Surface and Coatings Technology. – 2020. – V. 389. – P. 125619.
3. Bai, Y., Zhang, J., Zhao, C., Li, C., Wang, H. Dual interfacial characterization and property in multi-material selective laser melting of 316L stainless steel and C52400 copper alloy // Materials Characterization. – 2020. – V. 167. – P. 110489.
4. Osipovich, K.S., Astafurova, E.G., Chumaevskii et al. Gradient transition zone structure in “steel–copper” sample produced by double wire-feed electron beam additive manufacturing // Journal of Materials Science. – 2020. – V. 55(22). – P. 9258–9272.
5. Zhang, X., Sun, C., Pan, T., Flood, A., Zhang, Y., Li, L., Liou, F. Additive manufacturing of copper – H13 tool steel bi-metallic structures via Ni-based multi-interlayer // Additive Manufacturing. – V. 36. – P. 101474.

УДК 532.5.011

**ВЛИЯНИЕ РАЗНОСТИ ТЕМПЕРАТУР ЧАСТИЦЫ И СРЕДЫ НА КОЭФФИЦИЕНТ  
ГИДРОДИНОМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ**К.Г. Перфильева, А.С. Усанина

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Архипов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [k.g.perfiljeva@yandex.ru](mailto:k.g.perfiljeva@yandex.ru)**THE EFFECT OF TEMPERATURE DIFFERENCE BETWEEN THE PARTICLE AND MEDIUM  
ON THE HYDRODYNAMIC DRAG COEFFICIENT**K.G. Perfiljeva, A.S. Usanina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math) V.A. Arkhipov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [k.g.perfiljeva@yandex.ru](mailto:k.g.perfiljeva@yandex.ru)

**Abstract.** *A method and results of an experimental studying the motion of solid spherical particle in a viscous liquid (glycerin, polydimethylsiloxane liquids PMS-10000 and PMS-30000) at a temperature difference between particles and medium in the range of small Reynolds numbers ( $Re < 1$ ) are presented. Based on the obtained results, it is shown the drag coefficient is decreased when the particle is heated, and increases when it cools. Empirical dependences of the sedimentation rate of a particle under non-isothermal conditions are obtained.*

**Введение.** В ряде технических систем и технологических процессов движение частиц в несущей среде может происходить при значительной разности температур частицы и среды. Данный эффект оказывает существенное влияние на коэффициент сопротивления частиц и использование стандартной кривой сопротивления приводит к существенным погрешностям при расчете скорости осаждения частиц, что связано с изменением физических свойств среды вблизи частицы, входящих в число Рейнольдса.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования влияния разности температур частицы и среды на процесс ее гравитационного осаждения в вязкой жидкости.

**Экспериментальная установка и методика исследования.** Исследования проводились на установке [1], схема которой представлена на рис. 1. Установка состоит из кюветы 1 с вязкой жидкостью 2, устройство нагрева частицы, устройства ввода эталонной и нагретой (или охлажденной) частиц в жидкость и системы визуализации процесса осаждения частиц.

В ходе эксперимента предварительно нагревали (или охлаждали) частицу 3 до заданной температуры. Нагрев проводили в цилиндрическом контейнере 4 спиралью накаливания 5, а охлаждение в холодильной установке и жидким азотом. Температуру частицы 3 измеряли термпарой 6, соединенной через усилитель 7 с компьютером 8. После нагрева (или охлаждения) частицу 3 вводили в отверстие 9 неподвижной пластины 10 за счет свободного падения при удалении стопора 11 электромагнитным приводом 12. Затем сдвигали подвижную пластину 13 электромагнитным приводом 14 до совмещения отверстий 9 в подвижной 13 и неподвижной 10 пластинах. После эталонная 15 и нагретая (или

охлажденная) 3 частицы осаждались в вязкой жидкости 2 с нулевой начальной скоростью. Визуализацию процесса осаднения проводили скоростной видеокамерой 16, а обработку полученных видеорядов на компьютере 11 для определения скорости осаднения  $u_p$  каждой из частиц времяпролетным методом.

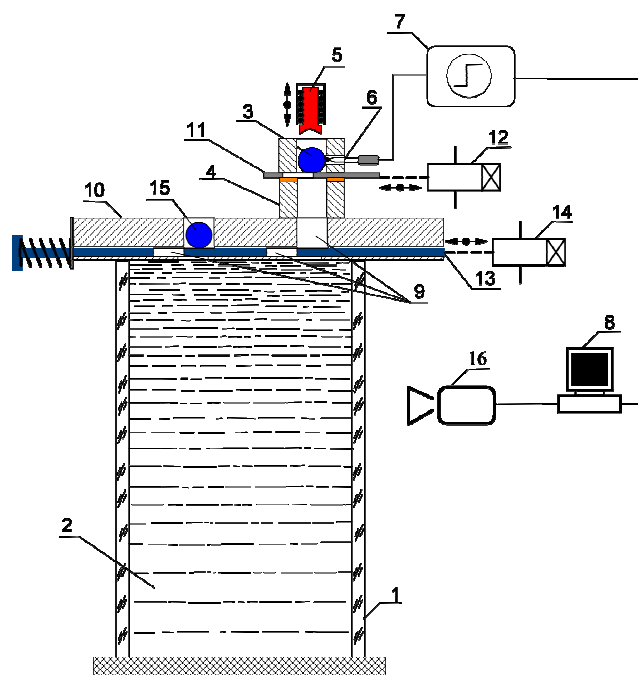


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Из уравнения гравитационного осаднения твердой сферы в стационарном режиме, получена формула для определения коэффициента сопротивления сферической частицы [2]

$$C_x = \frac{4}{3} \frac{g D_p}{\rho_l u_p^2} (\rho_p - \rho_l)$$

**Результаты экспериментального исследования.** Для анализа представленного метода проведена серия экспериментов по исследованию осаднению твердых сферических частиц в вязкой жидкости. В экспериментах в качестве частиц использовались стальные шарики диаметром  $D_p = 6,75, 8,73$  и  $15,10$  мм, а в качестве жидкости – глицерин и силиконовые масла ПМС-10000 и ПМС-30000 при температуре  $T_l = 298$  К. Шарики нагревали до температуры  $T_p = 373, 473$  и  $573$  К, а охлаждали до  $T_p = 82, 250$  К.

На рис. 2 представлены зависимости скорости частицы ( $D_p = 8.7$  мм) от ее температуры в процессе гравитационного осаднения в глицерине, ПМС-10000 и ПМС-30000. Анализ результатов показал, что в процессе осаднения нагретой частицы вязкость пограничного слоя жидкости вокруг частицы уменьшается, что приводит к увеличению скорости осаднения. При охлаждении частицы происходит обратный эффект, вязкость пограничного слоя жидкости увеличивается и наблюдается снижение скорости осаднения. Данный эффект более выражен в процессе осаднения частиц в глицерине, за счет высокого влияния температуры на вязкость жидкости. Максимальная разность скоростей осаднения эталонной и нагретой (или охлажденной) частицы в глицерине составила 31% для  $D_p = 6,75$  мм при  $T_p = 82$  К, и 50% для  $D_p = 8,73$  мм при  $T_p = 473$  К.



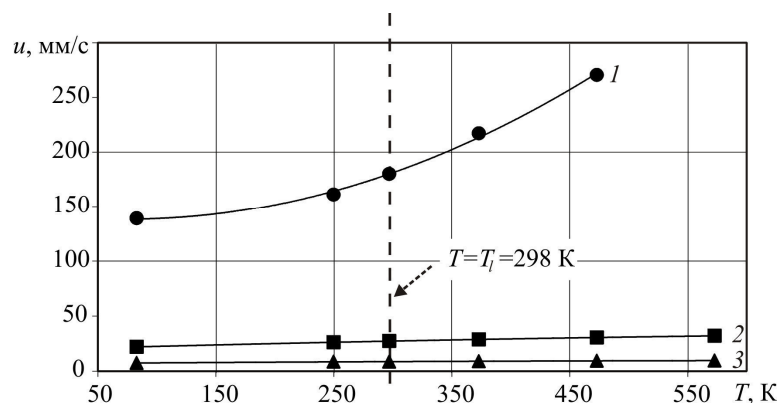


Рис. 2. Зависимость скорости частицы ( $D_p = 8.7$  мм) от ее температуры в процессе гравитационного осаждения в глицерине (1); ПМС-10000 (2); ПМС-30000 (3)

Проведена оценка изменения температуры нагретой (или охлажденной) частицы в процессе гравитационного осаждения в жидкостях по формуле  $t_2 = D_p^2 \lambda_p / 3 \chi_p \lambda_l$  (где  $\chi_p$  – коэффициент температуропроводности материала частиц;  $\lambda_l$ ,  $\lambda_p$  – коэффициент теплопроводности жидкости и материала частиц). Определено, что полное время нагрева и остывания частицы в жидкости  $t_2$  во много раз превышает время осаждения частицы в резервуаре, что позволяет сделать вывод о том, что температура частиц в процессе осаждения изменяется незначительно и ее можно считать постоянной ( $T_p = \text{const}$ ). Это допущение подтверждается стационарным режимом осаждения частиц.

На основе экспериментальных данных получены эмпирические выражения для скорости осаждения твердой сферы в зависимости от безразмерной разности температур частицы и жидкости  $\bar{T}$  при ее нагреве  $u_p = u_{p0} (1 + a \exp(b \cdot \bar{T}))$  и охлаждении  $u_p = u_{p0} (1 - c(\bar{T})^d)$  (где  $u_{p0}$  – скорость движения частицы в изотермических условиях;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  – константы). Разность температур для нагретых частиц определялась по формуле  $\bar{T} = (T_p - T_l) / T_l > 0$ , а для охлажденных в виде  $\bar{T} = (T_l - T_p) / T_l > 0$ .

**Заключение.** В результате проведенных исследований получены новые экспериментальные данные по влиянию разности температур частицы и среды на коэффициент сопротивления в диапазоне малых чисел Рейнольдса ( $Re < 1$ ). Показано, что при нагреве частицы коэффициент сопротивления уменьшается, а при охлаждении увеличивается. Определено, что в процессе гравитационного осаждения нагретых (или охлажденных) частиц основным параметром, влияющим на изменение коэффициента сопротивления и скорости движения частицы, является вязкость пограничного слоя жидкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0721-2020-0036.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2694793 РФ, МПК G01N 21/85; G01N 25/18, G01N 15/04. Способ определения коэффициента сопротивления твердых сферических частиц в неизотермических условиях. / В.А. Архипов, С.А. Басалаев, К.Г. Перфильева, В.И. Романдин, С.Н. Поленчук. Заявлено 25.10.2018; Опул. 16.07.2019, Бюл. № 20. – 17 с.
2. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч.1. – М: Наука, 1987. – 464 с.



УДК 538.915

## ЭФФЕКТ ЯНА-ТЕЛЛЕРА В МАГНИТНЫХ ТООЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРАХ

Е.К. Петров

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Т.В. Меньщикова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: evg.konst.petrov@gmail.com

## JAHN-TELLER EFFECT IN INTRINSIC TOPOLOGICAL INSULATORS

E.K. Petrov

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D T.V. Menshchikova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avn., 36, 634050

E-mail: evg.konst.petrov@gmail.com

**Abstract.** *Jahn-Teller effect is concerned with lifting orbital degeneracy and producing structural distortions in molecules and solids. It affects a wide range of properties, including magnetic and band structure. In this work we propose a family of intrinsic magnetic topological insulator materials which are subjected to Jahn-Teller effect. Using first-principles calculations we study their properties and investigate the effect of Jahn-Teller distortions on magnetic and band structure. We show that these distortions bring dramatic changes in magnetic anisotropy energy and band structure.*

**Введение.** Одной из актуальных тем в физике конденсированного состояния последнего десятилетия является изучение материалов с нетривиальной топологией электронных зон, в частности топологических изоляторов (ТИ) [1]. Интерес к таким системам обусловлен их необычными электронными свойствами, которые возникают благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию и наличию в системе различного типа симметрий: симметрии обращения времени, кристаллической симметрии или их комбинаций [2]. Нарушение симметрии обращения времени намагничиванием позволяет наблюдать множество многообещающих физических эффектов. Наиболее яркими примерами являются фаза антиферромагнитного топологического изолятора (АФМ ТИ) [2], фаза квантового аномального эффекта Холла [3], фаза аксионного изолятора и т. д. Крайне богатой платформой для изучения этих эффектов оказалось соединение  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  и гетероструктуры на его основе [4]. Фаза квантового аномального эффекта Холла также была предсказана в гетероструктурах с тонкими пленками магнитного ТИ  $\text{CrBi}_2\text{Se}_4$  [5]. Тем не менее, свойства объемных  $\text{Cr}$ -содержащих магнитных ТИ остаются неисследованными.

В данной работе рассматриваются электронные и магнитные свойства соединений  $\text{CrBi}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CrBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  и  $\text{CrBi}_2\text{Te}_4$ . Показано, что в этих соединениях наблюдается эффект Яна-Теллера (ЭЯТ) — снятие орбитального вырождения, приводящее к понижению симметрии системы и структурным дисторсиям. Обнаружено, что дисторсий Яна-Теллера (ЯТ) критически важен для описания магнитной и электронной структуры данных соединений. В частности, без учета дисторсий (но с учетом снятия орбитального вырождения) данные системы обладают металлическим спектром, а с учетом —

полупроводниковым. Также учет дисторсий приводит к существенным изменениям в величине энергии магнитной анизотропии.

**Методы.** Исследование проведено в рамках первопринципных методов расчета электронной структуры твердого тела: метода проекционных плоских волн, реализованного в программном пакете VASP [6]. Для учета поведения 3d-состояний атомов Cr был использован GGA+U-подход.

Для изучения ЭФТ на свойства соединений  $\text{CrBi}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CrBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  и  $\text{CrBi}_2\text{Te}_4$  ЭФТ был разбит на две составляющие: снятие орбитального вырождения  $d$ -состояний Cr (электронная составляющая) и дисторсии (структурная составляющая). Таким образом, на первом этапе исследования рассматривались свойства соединений в идеальной кристаллической структуре, но с учетом снятия вырождения. На втором этапе рассматривались различные модели ЯТ дисторсий, был определен наиболее выгодный тип дисторсий и изучено влияние учета дисторсий на свойства соединений.

**Результаты.** В первую очередь была рассмотрена возможность роста соединений  $\text{CrBi}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CrBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  и  $\text{CrBi}_2\text{Te}_4$  и их статическая стабильность. Стабильность любой полиатомной системы может быть рассмотрена как состоящая из двух компонент: статической (химической) и динамической. Статическая стабильность данных соединений была оценена исходя из выигрыша в полной энергии, возникающего при помещении бислоя CrSe (CrTe) в структурный блок ТИ ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  или  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  для  $\text{CrBi}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CrBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  и  $\text{CrBi}_2\text{Te}_4$  соответственно). Полученные результаты показывают, что такой процесс и, следовательно, образование химической связи, является энергетически выгодным. В работе [6] было показано, что семейства родственных соединений могут кристаллизоваться либо в ромбоэдрической структуре  $R\bar{3}m$ , либо в моноклинной  $C2/m$ . Результаты показывают, что в случае соединения  $\text{CrBi}_2\text{Se}_4$  моноклинная фаза является более предпочтительной, а в случае  $\text{CrBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  и  $\text{CrBi}_2\text{Te}_4$  таковой является ромбоэдрическая. Тем не менее, в дальнейшем соединение  $\text{CrBi}_2\text{Se}_4$  рассматривалось в ромбоэдрической структуре, поскольку существует вероятность того, что дисторсии ЯТ способны стабилизировать ромбоэдрическую фазу. Как станет далее очевидно, в идеальной ромбоэдрической структуре все рассмотренные соединения являются динамически нестабильными.

Для того, чтобы показать, что данные в данных соединениях наблюдается ЭЯТ, были рассчитаны значения полных энергий в идеальной ромбоэдрической структуре с учетом снятия орбитального вырождения и без его учета. Полученные результаты показывают, что снятие вырождения является энергетически выгодным. В зависимости от соединения выигрыш в полной энергии составляет от  $\sim 170$  до  $\sim 300$  мэВ для изолированной ультратонкой пленки (7 атомных слоев) и от  $\sim 30$  до 270 мэВ в объеме.

Благодаря слоистой структуре в данных соединениях внутрислоевое обменное взаимодействие значительно сильнее межслоевого. Это означает, что в данных соединениях межслоевое и внутрислоевое магнитное упорядочение могут быть исследованы независимо друг от друга. Для определения типа внутрислоевого магнитного упорядочения были рассчитаны полные энергии изолированного семислойного блока в трех магнитных конфигурациях: ферромагнитной, коллинеарной антиферромагнитной и неколлинеарной антиферромагнитной. Полученные результаты показывают, наиболее выгодной является ферромагнитная. Учитывая это, было рассмотрено два типа межслоевого упорядочения – ферро- и антиферромагнитный. В данном случае ферромагнитное упорядочение также является наиболее выгодным. Расчеты полных энергий показывают, что легкая ось намагничивания направлена вдоль [0001].

Для определения вида дисторсий ЯТ, реализующихся в данных соединениях, были рассмотрены 7 моделей дисторсий, возможных в ромбоэдрической структуре: моноклинная, зиг-заг, димер, мельничная, гексагональная, тример и переменный тример [7]. В каждой модели смещения атомов в атомной плоскости (0001) были фиксированными и составляли от 0 % до 4 % параметра решетки, а межплоскостные расстояния оптимизировались, после чего рассчитывались полные энергии. Полученные результаты показывают, что наиболее выгодными являются дисторсии типа тример. Величина смещения, соответствующая минимуму энергии, составляет от ~ 2 % до ~ 3 % параметра решетки в зависимости от соединения.

Учет тример дисторсий оказывает значительное влияние на магнитную структуру данных соединений. Так, в соединении  $\text{CrBi}_2\text{Te}_4$  учет дисторсий приводит к изменению типа магнитной анизотропии с легкой оси на легкую плоскости (0001). Учет дисторсий не приводит к изменению типа магнитного упорядочения. Наиболее заметные изменения происходят в электронном спектре. Так, в идеальной ромбоэдрической структуре данные соединения являются полуметаллами, в то время как с учетом дисторсий — полупроводниками с энергетической щелью от 10 до 200 мэВ.

**Закключение.** В данной работе в рамках расчетов из первых принципов рассмотрены электронная и магнитная структура соединений  $\text{CrBi}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CrBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  и  $\text{CrBi}_2\text{Te}_4$ . Показано, в этих соединениях наблюдается ЭЯТ. Учет дисторсий ЯТ оказывает значительное влияние на свойства данных соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-32-90250.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hasan M.Z., Kane C.L. Colloquium: topological insulators // *Reviews of modern physics*. – 2010. – V. 82., №. 4. – P. 3045.
2. Mong R.S.K., Essin A.M., Moore J.E. Antiferromagnetic topological insulators // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81., №. 24. – P. 245209.
3. Weng H. et al. Quantum anomalous Hall effect and related topological electronic states // *Advances in Physics*. – 2015. – V. 64., № 3. – P. 227–282.
4. Otrokov M.M. et al. Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator // *Nature*. – 2019. – V. 576., № 7787. – P. 416–422.
5. Petrov E.K. et al. Cr-Containing Ferromagnetic Film–Topological Insulator Heterostructures as Promising Materials for the Quantum Anomalous Hall Effect // *JETP Letters*. – 2019. – V. 109., №. 2. – P. 121–125.
6. Ereemeev S.V., Otrokov M.M., Chulkov E.V. Competing rhombohedral and monoclinic crystal structures in  $\text{MnPn}_2\text{Ch}_4$  compounds: An ab-initio study // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 709. – P. 172–178.
7. Chen Z. et al. First-principle investigation of Jahn–Teller distortion and topological analysis of chemical bonds in  $\text{LiNiO}_2$  // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184., №. 7. – P. 1784–1790.

УДК:621.039.546

**СТРУКТУРНО – ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ  
ХРОМА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ НА ВОЗДУХЕ**А.В. Пирожков, С.Е. Ручкин

Научный руководитель: доцент, к.т.н. М.С. Сыртанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [alpir11260@gmail.com](mailto:alpir11260@gmail.com)**STRUCTURAL AND PHASE CHANGES IN MULTILAYER CHROMIUM – BASED COATINGS  
DURING HIGH – TEMPERATURE OXIDATION IN AIR**A.V. Pirozhkov, S.E. Ruchkin

Scientific supervisor: Ass. Prof., Ph.D M.S. Syrtanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

Email: [alpir11260@gmail.com](mailto:alpir11260@gmail.com)

**Abstract.** The effect of multi-layer and single-layer coatings on the protective properties during high-temperature oxidation at a temperature of 1100 °C was investigated. In multilayer coatings, the presence of unoxidized chromium is observed, in contrast to single coat coatings. The amount of zirconium oxide formed in multilayer samples is lower than in singlelayer ones.

**Введение.** На сегодняшний день безопасности в области атомной энергетики уделяется повышенное внимание. Одним из направлений исследований является разработка покрытий для защиты циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), стойких к высокотемпературному окислению (выше 800°C) и давлению водяного пара при аварийных ситуациях типа LOCA (с потерей теплоносителя) [1].

Одним из возможных решений данной проблемы является нанесение хромовых покрытий на циркониевые оболочки. Выбор хрома обусловлен рядом преимуществ, по сравнению с другими материалами покрытий, а именно: малое сечение захвата тепловых нейтронов, высокая коррозионная и радиационная стойкость, высокая износостойкость и адгезионная прочность, низкая водопроницаемость. Особые требования предъявляются к стойкости материалов к высокотемпературному окислению и растрескиванию под действием механических воздействий и микронапряжений, создаваемых в покрытии за счёт разницы коэффициентов температурного расширения материала покрытия и циркониевого сплава.

**Материалы и методы исследования.** Для исследования были приготовлены плоские образцы циркониевого сплава марки Э110, размеры которых составлял  $15 \times 15 \times 2$  мм<sup>3</sup>. Образцы подвергались шлифовке для удаления поверхностных загрязнений с последующей полировкой. Нанесение покрытий осуществлялось с помощью ионно-плазменной установки, оснащенной системой мультикаатодного магнетронного распыления с планетарным держателем подложек. Параметры многослойных покрытий представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры многослойных покрытий

Название образца	Количество слоев	Толщина слоя, нм
CrN/Cr-50	40	50
CrN/Cr-250	8	250
CrN/Cr-500	4	500

Окисление образцов проводилось в атмосферной печи. Скорость нагрева составляла  $\sim 20 - 25^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Образцы подвергали изотермическому окислению при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 10 - 40 мин. Фазовый состав образцов исследовался методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000S с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения при 40 кВ и 30 мА.

**Результаты и их обсуждение.** После высокотемпературного окисления была проведена оценка коррозионного привеса, представленная на рисунке 1.

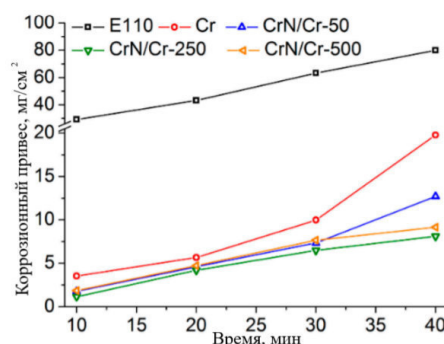


Рис. 1. Коррозионный привес в зависимости от времени окисления

Образец без покрытия демонстрирует наибольший привес не зависимо от времени окисления, который составляет  $\sim 24 \text{ мг}/\text{см}^2$  при 10 мин окисления и возрастает до  $\sim 80 \text{ мг}/\text{см}^2$  при 40 мин. Образцы с нанесенными покрытиями демонстрируют значительно меньший привес на всем временном отрезке. Однако образец с однослойным покрытием хрома демонстрирует резкий прирост массы после 30 мин окисления. Многослойные покрытия демонстрируют линейную зависимость коррозионного привеса от времени. Исключением является образец CrN/Cr-50, который демонстрирует динамику схожую с динамикой образца с однослойным покрытием. На основании полученных зависимостей, был выбран образец, который продемонстрировал наименьший коррозионный привес на всем временном диапазоне (CrN/Cr-250). Изменения фазового состава для однослойного покрытия и многослойного покрытия CrN/Cr-250 представлены на рисунках 2 и 3 соответственно.

Изменение фазового состава однослойного образца свидетельствует о том, что за 40 минут окисления исходя пленка из хрома перешла в оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и небольшое количество  $\text{Cr}_2\text{N}$  и CrN. В многослойных покрытиях, при том же времени окисления, все еще оставалась фаза неокисленного Cr, которая составляла 52,7 масс. %.

Качественный анализ фазового состава не выявил ярко выраженных различий между многослойным и однослойным образцами и представлены фазы:  $\text{Zr}_3\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , CrN, а также  $\text{ZrO}_2$  в моноклинной и тетрагональной модификациях. Однако, содержание  $\text{ZrO}_2$  моноклинной и тетрагональной модификаций меньше для многослойного образца (11,8 масс. % и 0,8 масс. % соответственно), чем для однослойного образца (26,4 масс. % и 2,7 масс. %).

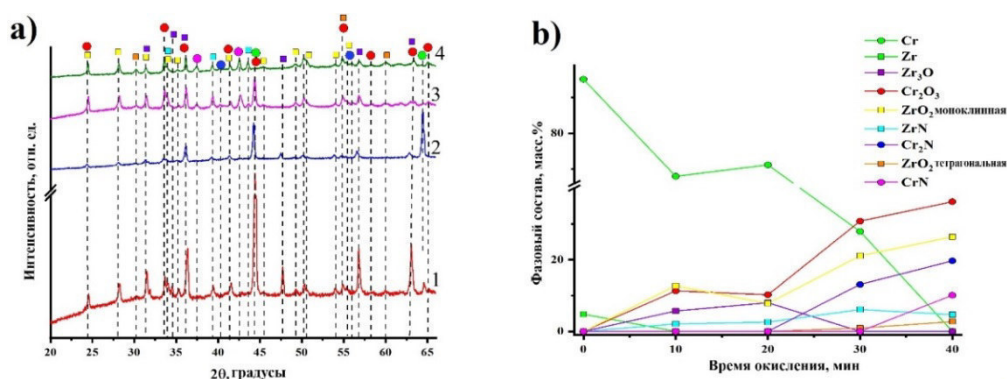


Рис.2. Дифрактограммы (а) и изменение фазового состава (b) для образца с однослойным покрытием Cr 1 – 10 мин, 2 – 20 мин, 3 – 30 мин, 4 – 40 мин

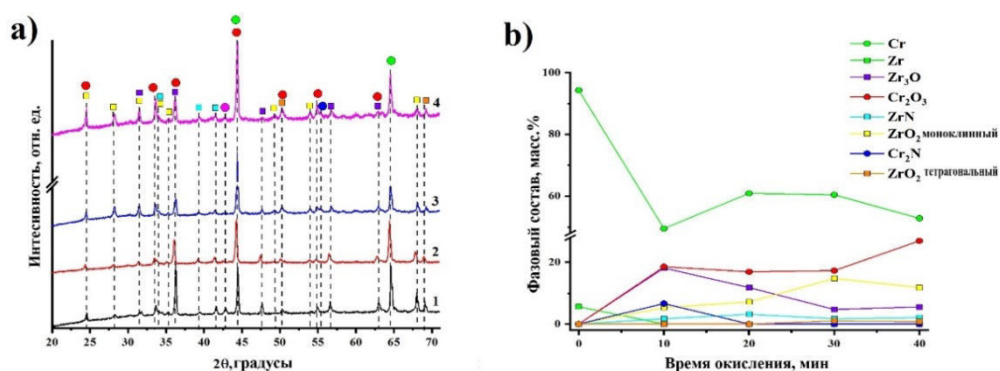


Рис.3. Дифрактограммы (а) и изменение фазового состава (b) для образца CrN/Cr -250 1 – 10 мин, 2 – 20 мин, 3 – 30 мин, 4 – 40 мин

**Выводы.** Исследование различных покрытий в условиях атмосферного окисления при температуре 1100°C продемонстрировало, что использование покрытий обеспечивает лучшую защиту циркониевого сплава. Качественный анализ фазового состава не выявил существенных различий между образцами. Однако, при использовании однослойных покрытий хром полностью переходит в фазы оксидов и нитридов при 40 минутах окисления, в отличие от многослойных покрытий CrN/Cr -250, которые при том же времени окисления сохраняют неокисленный хром (52,7 масс.%). Более того, количество образовавшегося оксида циркония в многослойных покрытиях существенно меньше, чем в однослойных.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта 20-21-00037.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheng T., Keiser J.R., Brady M.P., Terrani K.A., Pint B.A. Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure // Journal of Nuclear Materials. – 2012. – V. 427, No. 1-3. – P. 396-400.



УДК 621.039.83

**АНАЛИЗ КОНЦЕПЦИИ ПОЛОВОЙ СТЕРИЛИЗАЦИИ ЖУКОВ-КОРОЕДОВ С  
ПОМОЩЬЮ КОРОТКОЖИВУЩИХ ИЗОТОПОВ**

С.С. Полисадов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.И. Пушкарев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [ssp6@tpu.ru](mailto:ssp6@tpu.ru)

**ANALYSIS OF CONCEPT OF STERILISATION OF BARK BEETLES USING SHORT-  
LIVED ISOTOPS**

S.S. Polisadov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. I. Pushkarev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [ssp6@tpu.ru](mailto:ssp6@tpu.ru)

**Abstract.** *In this study, we present a new method for sterilizing bark beetles using a short-lived isotope. The novelty of the method consists in sterilization directly in the forests, without growing sterile individuals in the laboratory.*

**Введение.** Жуки-короеды являются большой опасностью для леса. Эти вредители часто встречаются в России, они паразитируют на коре и в лубе древесины, поражая плодовые деревья, лиственные, и особенно хвойные: сосны, ели и кедры. Наибольший вред наносят личинки, так как они питаются древесиной все время, пока не окуклятся. Всего несколько личинок за год могут довести взрослое дерево до гибели.

Недавнее обнаружение союзного короеда и очагов его массового размножения в Западной Сибири, почти в 4 тыс. км от известных местонахождений в европейской части России, свидетельствует о появлении нового фактора деградации сибирских кедровых лесов [1]. Очаги размножения союзного короеда сформировались в Кемеровской и Томской областях в припоселковых кедровниках. Они являются особо ценными лесами, выполняя функции орехово-промысловых зон, территорий традиционного природопользования местного населения, недревесными пищевыми ресурсами, генетических резерватов кедра сибирского. Повреждённые припоселковые кедровники – это огромная экологическая и серьёзная социально-экономическая проблема, поскольку эти насаждения не относятся к естественно возобновляемым лесам. Такой сложный статус насаждений, с одной стороны, требует повышенного внимания к защите от вредных организмов, а с другой стороны – значительно ограничивает возможности применения лесозащитных мероприятий.

Для уничтожения жуков-короедов используют следующие методы [2]:

1. Вырубка и уничтожение зараженных деревьев
2. Применение инсекцидов
3. Половая стерилизация жуков-короедов

Вырубка и уничтожение зараженных деревьев не обеспечивает полное уничтожение жуков и их личинок. Применение инсектицидов очень дорого и приводит к обработке соседних деревьев, кустарников, насекомых, птиц и др. При половой стерилизации на специальных биофабриках-инсектариях выращивают большое число личинок насекомого-вредителя [3]. После окукливания насекомых собирают и подвергают интенсивному гамма-облучению с дозой, приводящей к устойчивой стерилизации самцов. Нарботанных стерильных самцов выпускают на территориях естественного обитания насекомых этого вида. Эта технология также очень дорогостоящая и требует много времени. В целом опыт борьбы с союзным короедом оказался неудачным [Ошибка! Закладка не определена.]. Об этом свидетельствует не только продолжение гибели деревьев от вредителя в очагах, но и его прогрессирующее распространение в сопредельных кедровых насаждениях, которое ещё можно было бы задержать выборочной рубкой заселенных и выкладкой ловчих деревьев, своевременной разработкой ветровала, бурелома и снеголома.

Для половой стерилизации жуков-короедов мы предлагаем использовать радиационное излучение, которое формируется при распаде короткоживущих изотопов. Водорастворимые молекулы, в состав которых входят короткоживущие изотопы, вводятся в ствол дерева и при сокодвижении перемещаются по стволу к кроне.

**Выбор короткоживущего изотопа.** Короткоживущий изотоп, который можно использовать для стерилизации жуков-короедов, должен обеспечивать эффективное радиационное облучение жуков и их личинок на пораженном дереве. При этом, изотоп должен оказывать минимальное радиационное воздействие на другие организмы на дереве и на персонал, проводящий обработку зараженных деревьев. Выполненный анализ показал, что этим требованиям удовлетворяет радиоактивный изотоп фосфор-32, который активно применяется для проведения биохимических исследований.

Фосфор-32 – бета-излучатель с относительно небольшим пробегом частиц. Для  $\beta$ -частиц типичная величина линейных потерь энергии составляет 0,2-1 кэВ/мкм, глубина проникновения — от нескольких мм до см. При прохождении через вещество  $\beta$ -частицы легко рассеиваются в веществе, в связи с чем траектория  $\beta$ -частицы в 1,5 – 4 раза превышает пройденную толщину слоя вещества. Типичные меры предосторожности при работе с фосфором-32 включают ношение личного дозиметра для контроля облучения и экрана из акрила или плексигласа для защиты тела. Поскольку бета-излучение от фосфора-32 блокируется около 1 м воздуха, также рекомендуется носить дозиметры на частях тела, которые находятся в тесном контакте с образцом, содержащим фосфор-32. Производство фосфора-32 открылось в мае 2016 года на базе ядерного реактора Томского политехнического университета.

**Методика стерилизации:** Изготавливается специализированный водорастворимый состав, в который входит короткоживущий изотоп фосфор-32 ( $\beta$ -распад), который имеет период полураспада 14 дней. Состав вводится в луб (слой под корой) дерева методом инъекции или через корневую систему. Под действием естественного сокодвижения состав доставляется от места инъекции до кроны. Основное движение пасоки осуществляется по стволу по наружному годичному слою луба со скоростью 4-5 м/ч. Во время движения специализированного состава по стволу дерева происходит половая стерилизация жуков-короедов и их личинок электронами, которые формируются при бета-распаде фосфора-32.

**Достоинства нового метода половой стерилизации жуков-короедов.**

**1. Универсальность**

Короткоживущие изотопы можно использовать для разных насекомых-вредителей, в том числе для борьбы с вредителями в тепличном хозяйстве.

**2. Дешевизна**

Половая стерилизация насекомых-вредителей с помощью короткоживущих изотопов не требует разработки дорогостоящих препаратов или строительства специальных биофабрик-инсектариев.

**3. Экологическая безопасность**

При половой стерилизации насекомых-вредителей с помощью короткоживущих изотопов не используются ядовитые и вредные вещества. После распада фосфора-32 образуется стабильная сера-32, которая входит в состав смолы хвойных деревьев. Радиоактивные отходы, содержащие радионуклиды с периодом полураспада менее 15 суток, собираются отдельно от других РАО и выдерживаются в местах временного хранения для снижения активности до уровней, не превышающих минимально значимые уровни удельной активности радионуклидов в радиоактивных отходах с последующей утилизацией в хозяйственно-бытовую канализацию [4].

**4. Локальность воздействия**

Новый метод обеспечивает обработку отдельного выбранного дерева только в области нахождения жуков-короедов и их личинок. При этом не требуется уничтожение зараженного дерева, возможно его восстановление.

**5. Низкая доза облучения персонала**

Электроны, которые формируются при бета-распаде фосфора-32, имеют энергию менее 1 МэВ и поглощаются в древесине на расстоянии несколько миллиметров. Образовавшееся ядро серы-32 находится в основном состоянии, поэтому дополнительное гамма-излучение отсутствует.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Кривец С.А. Проблемы защиты кедровых лесов Сибири от союзного короеда // Дендробионтные беспозвоночные животные и грибы и их роль в лесных экосистемах: Материалы Всероссийской конференции с международным участием. – Санкт-Петербург, 2020. – 452 с.
2. Бегляров Г.А., Смирнова А.А., Баталова Т.С. Химическая и биологическая защита растений. – М.: Колос, 1983. – 351 с.
3. Селиховкин А.В., Поповичев Б.Г. Возможность создания самцового вакуума для контроля плотности популяции короеда типографа: оценка биологической и экономической перспективы // Вредители и болезни древесных растений России - Санкт-Петербург, 25–27 ноября 2013 г. – С. 85-86.
4. Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО—2002).

УДК 538.9

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СКАНДИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ YSAG:YB**Д.М. Ревенко, О.М. Чапура, В.В. Овсянников

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Л.В. Михнев

Северо-Кавказский федеральный университет,

Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1, 355017

E-mail: danil.revenko@mail.ru

**INFLUENCE OF SCANDIUM ON LUMINESCENCE YSAG:YB**D.M. Revenko, O.M. Chapura, V.V. Ovsyannikov

Scientific supervisor: Dr. L.V. Mikhnev

North-Caucasus Federal University, Russia, Stavropol, Pushkin Street 1, 355017

E-mail: danil.revenko@mail.ru

**Abstract.** *In this work, effects of scandium introduction on the luminescence of yttrium scandium (Sc) aluminium garnet powders doped with ytterbium (YSAG:Yb) were investigated. Based on PL and PLE spectra we made conclusions about the influence of scandium concentration and location on emission properties of ytterbium ions in YSAG. On the one hand, an analysis of the data showed that the increase of Sc concentration leads to broadening spectral lines regardless of a location of scandium ions in the crystal structure. On the other hand, the photoluminescence intensity of ytterbium ions in YSAG is sensitive only to scandium in dodecahedral position.*

**Введение.** Керамика на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), легированная иттербием, является перспективным материалом для мощных и фемтосекундных лазеров [1, 2]. Специфика формирования лазерной керамики на основе YAG предполагает введение в шихту спекающей добавки, содержащей скандий, концентрация которой может быть достаточно высокой, вплоть до 30 ат. % [3]. При таких высоких концентрациях скандия имеет смысл говорить уже о твердом растворе иттрий-алюминий скандиевого граната (YSAG). Ионы  $Sc^{3+}$  в YSAG могут встраиваться на место  $Y^{3+}$  с додекаэдрическим окружением ионами  $O^{2-}$  ( $Sc_Y$ ) и на место  $Al^{3+}$  с октаэдрическим окружением ионами  $O^{2-}$  ( $Sc_{Al}$ ). Вследствие разницы ионных радиусов  $Sc^{3+}$  и катионов на место которых он встраивается, его введение оказывает влияние на структурные особенности YSAG и параметры внутрикристаллического поля, что должно приводить к изменениям в люминесценции редкоземельных активаторов, которыми легируют YSAG.

Целью настоящей работы явилось исследование по влиянию скандия на люминесцентные свойства YSAG:Yb.

**Материалы и методы исследования.** В качестве исследуемых образцов использовались исходные порошковые материалы для создания лазерной керамики на основе YSAG:Yb, содержащие 10 ат.% иттербия и различные концентрации скандия (таблица 1), изготовленные в научно-исследовательской лаборатории керамики и теххимии СКФУ по методике, описанной в работе [4].

Для измерения люминесцентных свойств использовался спектральный комплекс на базе монохроматора МДР-41 (ОАО Ломо). Спектры фотолюминесценции измерялись при возбуждении образцов излучением с длиной волны 941 нм, соответствующей переходу с основного подуровня иона

$\text{Yb}^{3+}$  на возбужденный. Измерение спектров фотовозбуждения проводили при регистрации люминесценции на длине волны 1029 нм.

Таблица 1

Состав исследуемых образцов  $\text{YSAG:Yb}$

№	Состав	$\text{Sc}_Y$ , ат. %	$\text{Sc}_{Al}$ , ат. %	Общее содержание Sc, ат. %	Шифр образца
1	$(\text{Y}_{2,55}\text{Yb}_{0,25}\text{Sc}_{0,20})[\text{Sc}_{0,20}\text{Al}_{1,80}]\{\text{Al}_3\}\text{O}_{12}$	6,67	10	8	$D_1$
2	$(\text{Y}_{2,15}\text{Yb}_{0,25}\text{Sc}_{0,60})[\text{Sc}_{0,40}\text{Al}_{1,60}]\{\text{Al}_3\}\text{O}_{12}$	20	20	20	$D_2$
3	$(\text{Y}_{2,25}\text{Yb}_{0,25}\text{Sc}_{0,50})[\text{Sc}_{0,50}\text{Al}_{1,50}]\{\text{Al}_3\}\text{O}_{12}$	16,67	25	20	$D_3$
4	$(\text{Y}_{2,35}\text{Yb}_{0,25}\text{Sc}_{0,40})[\text{Sc}_{0,60}\text{Al}_{1,40}]\{\text{Al}_3\}\text{O}_{12}$	13,33	30	20	$D_4$
5	$(\text{Y}_{2,55}\text{Yb}_{0,25}\text{Sc}_{0,20})[\text{Sc}_{0,80}\text{Al}_{1,20}]\{\text{Al}_3\}\text{O}_{12}$	6,67	40	20	$D_5$
6	$(\text{Y}_{2,70}\text{Yb}_{0,30})[\text{Al}_{2,0}]\{\text{Al}_3\}\text{O}_{12}$	0	0	0	$D_6$
7	$(\text{Y}_{2,69}\text{Yb}_{0,29}\text{Sc}_{0,08})[\text{Sc}_{0,13}\text{Al}_{1,87}]\{\text{Al}_3\}\text{O}_{12}$	2,61	6,5	4,15	$D_7$
8	$(\text{Y}_{2,52}\text{Yb}_{0,25}\text{Sc}_{0,23})[\text{Sc}_{0,15}\text{Al}_{1,85}]\{\text{Al}_3\}\text{O}_{12}$	7,67	7,5	7,6	$D_8$
9	$(\text{Y}_{2,56}\text{Yb}_{0,29}\text{Sc}_{0,15})[\text{Sc}_{0,25}\text{Al}_{1,75}]\{\text{Al}_3\}\text{O}_{12}$	5	12,5	8	$D_9$
10	$(\text{Y}_{1,80}\text{Yb}_{0,30}\text{Sc}_{0,90})[\text{Sc}_{0,60}\text{Al}_{1,40}]\{\text{Al}_3\}\text{O}_{12}$	30	30	30	$D_{10}$

**Результаты.** Измеренные спектры люминесценции и фотовозбуждения приведены на рисунке 1.

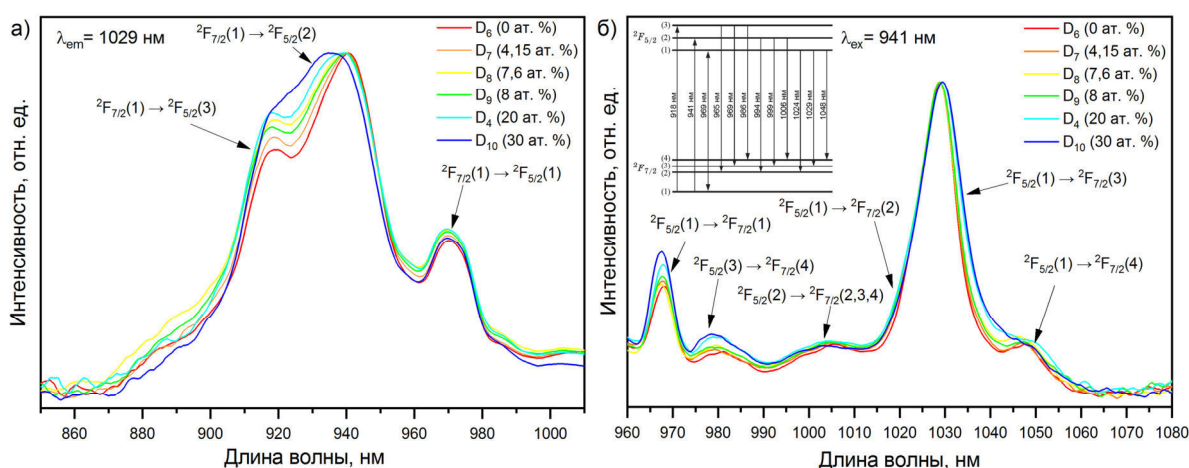


Рис. 1. Нормализованные спектры фотовозбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) порошков  $\text{YSAG:Yb}$  с различным содержанием скандия

Как видно из этого рисунка, на фотовозбуждении (а) выделяются три наиболее интенсивные полосы с максимумами 918, 941 и 969 нм. Этим полосам соответствуют переходы в ионе  $\text{Yb}^{3+}$  с основного мультиплета  $^2F_{7/2}$  на три возбужденных состояния мультиплета  $^2F_{5/2}$ . Из рисунка также видно, что на спектрах люминесценции (б) наблюдаются 5 полос с максимумами 969, 986, 1006, 1029 и 1048 нм, соответствующие наиболее интенсивным переходам с уровня  $^2F_{5/2}$  на  $^2F_{7/2}$ . Таким образом, на измеренных спектрах присутствуют полосы, соответствующие всем теоретически возможным переходам в ионе  $\text{Yb}^{3+}$  при активном поглощении и люминесценции при фотовозбуждении на второй мультиплет терма  $^2F_{5/2}$ .

Необходимо отметить, что увеличение доли скандия в октаэдрической позиции относительно додекадрической при фиксированной общей концентрации (ряд образцов от  $D_2$  до  $D_5$ ) приводит к росту интенсивности люминесценции  $\text{YSAG:Yb}$  (рисунок 2, а). Кроме того, было замечено, что рост общей концентрации скандия в  $\text{YSAG}$  приводит к уширению полос как на спектрах фотовозбуждения, так и

люминесценции. В качестве примера на рисунке 2, б показана зависимость полуширины основной полосы люминесценции с максимумом 1029 нм от концентрации скандия. Из этого рисунка видно, что в YAG:Yb полуширина пика люминесценции составляет 9,4 нм, а при введении в YSAG:Yb 30 ат. % скандия она повышалась до 11,8 нм.

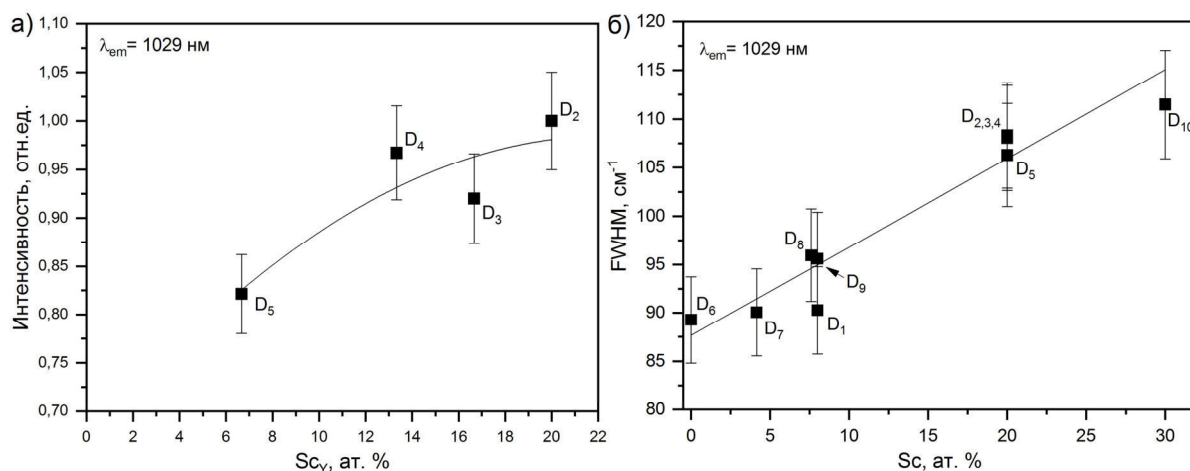


Рис. 2. Зависимость фотолуминесценции от концентрации  $Sc_Y$  в додекаэдрической позиции YSAG:Yb (а) и зависимость полуширины основного пика люминесценции от общего содержания Sc в образце (б)

**Закключение.** Таким образом, рост концентрации скандия в YSAG:Yb приводит к локальному структурному разупорядочению иттербиевых центров свечения, следствием чего является уширение спектральных полос фотовозбуждения и люминесценции. По-видимому, в данном случае наблюдается неоднородное уширение, связанное с влиянием локальных изменений внутрикристаллического поля отдельных центров  $Yb^{3+}$ . Кроме того, скандий преимущественно располагающийся в той или иной позиции катионов граната оказывает разное влияние на вероятности излучательных переходов в ионе  $Yb^{3+}$ . Из полученного результата следует, что введение скандия в решетку YAG открывает новые возможности для модификации формы спектров свечения иона иттербия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saikawa J., Sato Y., Taira T., Ikesue A. Femtosecond  $Yb^{3+}$ -doped  $Y_3(Sc_{0.5}Al_{0.5})_2O_{12}$  ceramiclaser // Opt. Mater. (Amst.). – 2007. – Vol. 29., No. 10. – P. 1283-1288.
2. Dong J., Ueda K., Kaminskii A. Continuous-wave and Q-switched microchip laserperformance of Yb:Y3Sc2Al3O12 crystals // Opt. Express. – 2008. – Vol. 16., No. 8. – P. 5241-5251.
3. TaralaV.A., Shama M.S., Chikulina I.S., Kouznetsov S.V., Malyavin F.F.,Vakalov D.S., Kravtsov A.A., Pankov M.A. Estimation of  $Sc^{3+}$  solubility in dodecahedral and octahedral sites in YSAG:Yb // J. Am. Ceram. Soc. – 2019. – Vol. 102., No. 8. – P. 4862-4873.
4. Ma J., Wang J., Shen D., Ikesue A., Tang D.Generation of sub-100-fs pulses from a diode-pumped Yb:Y3ScAl4O12 ceramic laser // Chin. Optic Lett. – 2007. – Vol. 15., No. 12. – P. 1-4.



УДК 539.172.3

ПРИМЕНЕНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА  
МЕДИЦИНСКОГО ИЗОТОПА ZR-89

П.Д. Ремизов

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. А.П. Черняев  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, 119991  
E-mail: [pd.remizov@physics.msu.ru](mailto:pd.remizov@physics.msu.ru)

ELECTRON ACCELERATORS APPLICATION FOR ZR-89 MEDICAL ISOTOPE PRODUCTION.

P.D. Remizov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Chernyaev  
Lomonosov Moscow State University, Russia, Moscow, 1-2, Leninskie Gory, 119991  
E-mail: [pd.remizov@physics.msu.ru](mailto:pd.remizov@physics.msu.ru)

**Abstract.** In this study, we investigated the production of  $^{89}\text{Zr}$ , a promising immuno-PET isotope, using electron accelerators. Traditionally, this isotope is produced in the  $^{89}\text{Y} (p, n) ^{89}\text{Zr}$  reaction at medical cyclotrons with energies of 10–11 MeV. We irradiated targets made of natural molybdenum and niobium with bremsstrahlung radiation from the SINP MSU microtron with a boundary energy of 55 MeV. We also applied a Varian medical linear electron accelerator in a 20 MeV irradiation mode to a target made of natural molybdenum and the  $^{94}\text{Mo}$  isotope. After irradiation, the targets were placed in a semiconductor spectrometer with a detector made of ultrapure germanium to measure the emission spectrum. In the experiment with niobium,  $^{89}\text{Zr}$  was formed in the  $^{nat}\text{Nb} ((\gamma, 4n) + (\gamma, p3n)) ^{89}\text{Nb} - ^{89}\text{Zr}$  reactions, and its yield was  $3.6 \text{ mb} \times \text{MeV}$ . When natural molybdenum was irradiated with the 55 MeV spectrum  $^{92}\text{Mo} ((\gamma, 3n) + (\gamma, p2n)) ^{89}\text{Nb} - ^{89}\text{Zr}$  and  $^{94}\text{Mo} (\gamma, an) ^{89}\text{Zr}$  reactions contributed, and the  $^{89}\text{Zr}$  yield was  $2.2 \text{ mb} \times \text{MeV}$ .  $^{88}\text{Zr}$  impurity was less than  $10^{-3}$  and  $4 \cdot 10^{-4}$  in those experiments, respectively. The experiment on irradiation of the  $^{94}\text{Mo}$  isotope by the bremsstrahlung of a linear accelerator of 20 MeV energy showed a high contribution of direct nuclear reactions and the slowness of the Coulomb barrier formation, which would have inhibited the  $^{94}\text{Mo} (\gamma, an) ^{89}\text{Zr}$  reaction. The calculated yield was  $2 \text{ mb} \times \text{MeV}$ , and this value was confirmed in the experiment with natural molybdenum isotopes mixture irradiation at a medical accelerator with an energy of 20 MeV with an error of 3%.

**Введение.** Иммуно-ПЭТ — новейшая методика диагностики, использующая в качестве радиофармпрепаратов моноклональные антитела. Поскольку антитела имеют время жизни в организме от нескольких дней до недель, а оптимальное соотношение сигнала в опухоли к фону достигается через 2-4 дня после инъекции [1], то оптимальным периодом полураспада обладает ПЭТ-изотоп  $^{89}\text{Zr}$  (78,41 ч). После его распада образуется стабильный изотоп  $^{89}\text{Y}$ , при этом в 22,74 % случаев распада испускается позитрон. Распад не сопровождается излучением гамма-квантов, провоцирующих детектирование ложных совпадений на сцинтилляционных детекторах ПЭТ-установки.

Традиционно  $^{89}\text{Zr}$  получают на циклотронах в реакциях (p, n) и (d, 2n). Преимуществом этих методов является использование в качестве мишеней иттрия, химически неактивного металла,

состоящего из единственного стабильного изотопа  $^{89}\text{Y}$  [2]. Однако в обоих методах представляет особую проблему исключение изотопных примесей  $^{88}\text{Zr}$  (83,4 дней) и его дочернего изотопа  $^{88}\text{Y}$  (106 дней), образующихся в  $(p, 2n)$  или  $(d, 3n)$ -реакциях. Поэтому поиск альтернативных способов получения  $^{89}\text{Zr}$  является актуальной задачей.

Одним из возможных вариантов является получение  $^{89}\text{Zr}$  в фотоядерных реакциях на ускорителях электронов, которые обладают неоспоримыми преимуществами: небольшие размеры установки, простота в обслуживании и дешевизна по сравнению с ускорителями тяжёлых заряженных частиц.

**Экспериментальная часть.** Эксперименты по облучению тормозным спектром электронов с граничной энергией 55 МэВ проводились на импульсном микротроне НИИЯФ МГУ (рис. 1). Пучок электронов на выходе имел поперечные размеры  $8 \times 2 \text{ мм}^2$  и средний ток 40-45 нА. В качестве тормозителя выступала вольфрамовая мишень толщиной 2,1 мм.



Рис. 1. Разрезной микротрон НИИЯФ МГУ

Для получения тормозного спектра с граничной энергией 20 МэВ использовался линейный медицинский ускоритель электронов Varian Trilogy (рис. 2), способный создавать однородное поле излучения размером 40 на 40 см<sup>2</sup> в метре от источника.

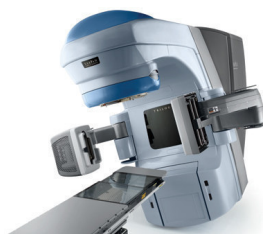


Рис. 2. Медицинский ускоритель Varian Trilogy

Во всех экспериментах для определения потока использовалась мониторная танталовая мишень.

Облученные мишени измерялись на полупроводниковом спектрометре с детектором из сверхчистого германия большого объема с энергетическим разрешением 1,8 кэВ по гамма-линии 1332 кэВ  $^{60}\text{Co}$ .

**Результаты.** Фрагменты спектров мишеней, облученных на микротроне, представлены на рисунке 3. Изотоп  $^{89}\text{Zr}$  идентифицируется по специфичной для него линии 909 кэВ.

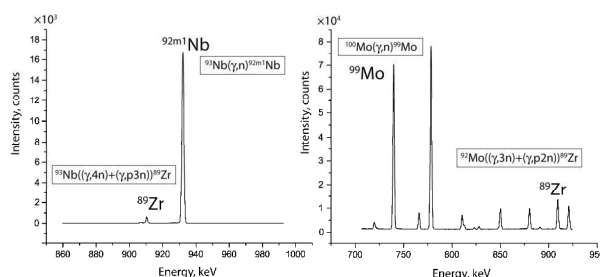


Рис. 3. Фрагменты спектров мишеней после их облучения на микротроне

В результате расчетов выход  $^{89}\text{Zr}$  на ниобии составил  $3,6 \text{ мбн} \times \text{МэВ}$ , а при облучении молибдена –  $2,2 \text{ мбн} \times \text{МэВ}$ . Активность  $^{88}\text{Zr}$  в ниобиевой и молибденовой мишенях составила менее  $10^{-3}$  и  $4 \times 10^{-4}$  активности  $^{89}\text{Zr}$  соответственно.

В эксперименте на линейном ускорителе с граничной энергии тормозных гамма-квантов 20 МэВ выход оказался равным  $2 \text{ мбн} \times \text{МэВ}$ . При этом порог реакции  $^{94}\text{Mo} (\gamma, \text{ан}) ^{89}\text{Zr}$  с учётом кулоновского барьера (13 МэВ) должен был бы составлять 24 МэВ, то есть реакция не могла бы происходить. Столь высокий выход свидетельствует о том, что образование  $^{89}\text{Zr}$  шло путём прямых реакций ( $10^{-22} \text{ с}$ ), в то время как формирование кулоновского барьера занимает порядка  $10^{-19} \text{ с}$ .

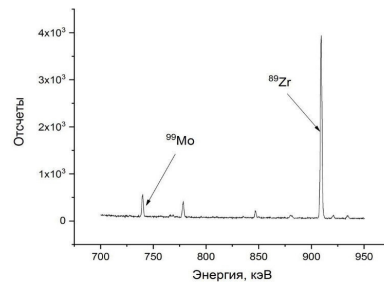


Рис. 4. Фрагмент спектра мишени  $^{94}\text{Mo}$

Облучение природной смеси изотопов молибдена на медицинском ускорителе показало то же значение выхода реакции  $^{94}\text{Mo} (\gamma, \text{ан}) ^{89}\text{Zr}$  в пределах 3 %.

**Заключение.** Проведённые эксперименты позволяют заключить о возможности наработки  $^{89}\text{Zr}$  на ускорителях электронов. Так, по нашим оценкам, при облучении тормозным спектром 55 МэВ 1 г ниобия током 1 мкА в течение 1 ч образуется 300 кБк  $^{89}\text{Zr}$ . А при облучении мишени  $^{94}\text{Mo}$  массой около 10 г и током 0,1 мА в течение одного периода полураспада  $^{89}\text{Zr}$  пучком тормозных гамма-квантов с максимальной энергией 20 МэВ нарабатывается активность  $^{89}\text{Zr}$  порядка  $10^{11}$  Бк (для медицинской диагностики пациентам вводят порядка  $10^8$  Бк [3]). При этом последний способ позволил бы проводить наработку медицинского изотопа в онкоцентрах, оборудованных линейными ускорителями электронов на энергию 20 МэВ. Сейчас их применяют только в терапии опухолей.

Другой важный вывод данной работы – протекание  $^{94}\text{Mo} (\gamma, \text{ан}) ^{89}\text{Zr}$  по механизму прямых ядерных реакций. В дальнейшем требуется провести переоценку веса этого механизма в процессах распада ядра под действием гамма-квантов.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ «аспиранты» № 20-315-90124\20 и в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Dongen G.A., et al. ImmunoPET: a navigator in monoclonal antibody development and applications // Oncologist – 2007 – V. 12. – P. 1379-89.
2. Dias G.M., Ramogida C.F., Zacchia N.A.  $^{89}\text{Zr}$  for antibody labeling and in vivo studies – A comparison between liquid and solid target production // Nucl Med Biol. – 2018. – V. 58. – P. 1–7.
3. Deri M.A. et. al. PET Imaging with  $^{89}\text{Zr}$ : From Radiochemistry to the Clinic // Nucl Med Biol. – 2013 V. 40(1) – P. 3–14.

УДК 531.57

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ  
ВЫСОКОПЛОТНЫХ ТОПЛИВ**К.С. Робаев, А.Д. Сидоров, Е.Ю. Степанов

Научный руководитель: д.ф.-м.н. А.Н. Ищенко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: rogaev@ftf.tsu.ru

**EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF THE HIGH-DENSITY  
PROPELLANTS COMBUSTION**K.S. Rogaev, A.D. Sidorov, E.Yu. Stepanov

Scientific Supervisor: Dr. A.N. Ishchenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, bldg. 27, 634050

E-mail: rogaev@ftf.tsu.ru

**Abstract.** *In internal ballistics of barrel systems, a promising trend is related to the increasing of projectile muzzle velocity by means of high-energy propellants utilized as a traveling charge. The use of a loading scheme with a traveling charge allows one to increase the loading density and to redistribute the energy of powder gases in the space behind the projectile, which leads to a significant increase in the muzzle velocity of the projectile. In this work, a experimental study of the dispersion and combustion of high-density propellants under dynamic pressures, provided in a model ballistic installation, is carried out. The main ballistic characteristics of shots are obtained, which use a classic scheme of loading with a propellant charge made of pyroxylin powder and a scheme with a traveling charge, where, in addition to the propellant charge, a high-density propellant is included.*

**Введение.** В рамках проводимого исследования рассматривается горение и диспергирование высокоплотных топлив в условиях динамических давлений, реализуемых в ствольных системах, на базе которого возможна разработка новых или модернизация уже имеющихся перспективных ствольных систем вне зависимости от их назначения и базирования.

Исследования по данной проблеме сосредоточены на двух основных направлениях: Разработка новых высокоскоростных метательных устройств, обеспечивающих необходимые режимы ускорения специализированных поражающих элементов; Разработка высокоплотных высокоэнергетических топлив необходимых для использования в перспективных схемах заряжания для достижения скоростных режимов поражающих элементов.

В настоящее время одна из общепринятых точек зрения на повышение эффективности артиллерийских ствольных систем связана, прежде всего, с повышением дульной скорости снарядов при сохранении существующего уровня их полетных масс. Повышение скорости снаряда на дульном срезе является одной из основных задач внутренней баллистики. Классическая схема артиллерийского выстрела практически полностью исчерпала свои возможности. Во многом это объясняется тем, что максимальная скорость метания при сгорании порохового метательного заряда определяется предельной

скоростью разлета пороховых газов в вакууме. Наличие «эффекта насыщения» ограничивает скорость снаряда в классической схеме выстрела.

Наиболее перспективными для решения данной задачи представляются работы по реализации в образцах ствольных систем нового поколения нетрадиционных конструктивных схем и технологий метания снарядов [1, 2]. На сегодняшний день одним из наиболее перспективных за рубежом и у нас в стране считаются исследования, направленные на разработку выстрелов с присоединенными зарядами [3-5].

В работе проведено исследование горения высокоплотных топлив, включенных в метательный заряд для получения увеличения дульной скорости метаемых элементов в условиях модельной баллистической установки.

**Экспериментальная часть.** В работе рассматривается модельная баллистическая установка калибром 30 мм. В качестве метаемой сборки используется поршень, изготовленный из текстолита с запрессованной в него металлической шайбой, суммарная масса сборки составляет 50 г (рисунок 1, а). В качестве традиционного метательного заряда используется пироксилиновый порох.

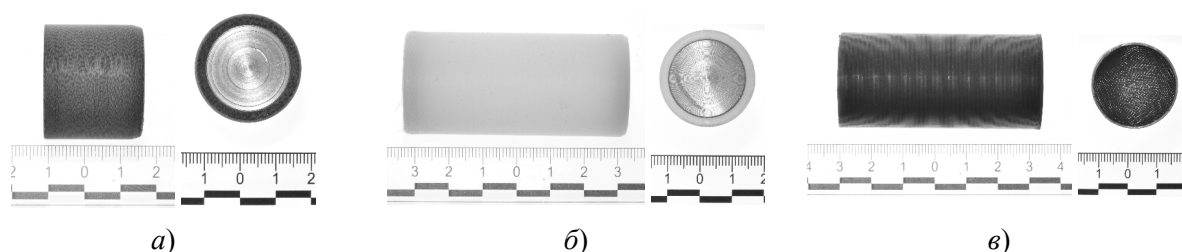


Рис. 1. Внешний вид выстрела: а – поршень массой 50 г; б – имитатор ПЗ; в – присоединенный заряд

Для определения начала горения присоединенного заряда, состоящего из высокоплотного топлива, был проведен эксперимент где в качестве ПЗ использовался имитатор, изготовленный из полиэтилена, в котором с каждым из торцов запрессовывалась металлические шайбы при этом масса и длина были равны ПЗ из высокоплотного топлива (Рисунок 1, б). Данный эксперимент позволил определить навеску порохового заряда для достижения необходимого максимального давления в камере заряжения.

В качестве ПЗ использовалось высокоплотное топливо массой 50 г и размещенное в пластиковом контейнере, изготовленного на 3д-принтере. Данный контейнер необходим для предотвращения горения ПЗ по боковой поверхности. Внешний вид ПЗ представлен на рисунке 1, в.

**Результаты.** В результате проведенных экспериментов получены временные зависимости давления на дно канала ствола и скорости поршня в стволе. Данные зависимости представлены на рисунке 2 для всех трех типов схем заряжания.

Все эксперименты были обработаны с применением программного комплекса, разработанного сотрудниками НИИ ПММ ТГУ [6]. Обработка экспериментальных данных позволила получить газодинамическую картину в заснарядном пространстве при использовании перспективной схемы заряжания и получить закон послойного горения и образования поверхности горения высокоплотных топлива, в условиях давления до 200 МПа.

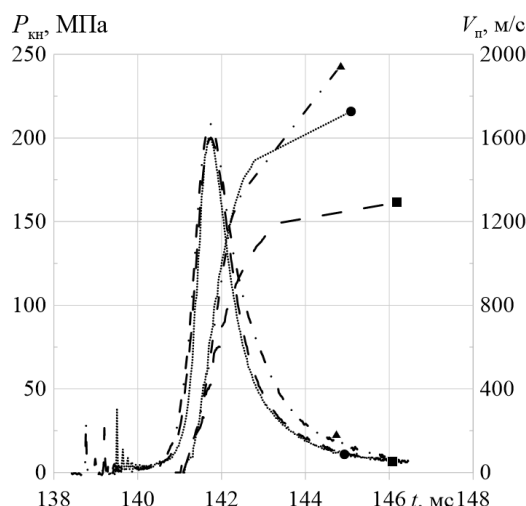


Рис. 2. Зависимость давления на дно канала ствола и скорости поршня в столе от времени:

— — классическая схема заряжания; — — — с имитатором ПЗ; - · - · - схема выстрела с ПЗ

Увеличение общей массы метательного заряда привело к приросту дульной скорости поршня массой 50 г на 12,7 %, при сохранении максимального давления на дно канала ствола. Это объясняется тем, что ПЗ состоящий из высокоплотного топлива горит в торцевом режиме при движении по стволу, тем самым перераспределяя энергию в заснарядном пространстве и увеличивая импульс давления на дно поршня.

**Заключение.** Представленный комплексный экспериментально-теоретический подход к исследованию по определению горения высокоплотных топлив в условиях ствольных систем может быть использован для разработки научных основ проектирования новых ствольных систем, использующих перспективные схемы заряжания с включением данных топлив.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-00028).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронов А.И., Крайнов А.Ю. Внутренняя баллистика ствольной системы с присоединенной камерой подгона // Вестник ТГПУ. Серия: Естественные и точные науки. – 2004. – Т. 6., № 43. – С. 67 – 70.
2. Сафронов А.И. Повышение скоростей метания элементов для изучения поведения материалов при импульсных воздействиях // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия «Физико-математические науки». – 2004. – № 27. – С. 169 – 172.
3. Ikuta K. Two stage travelling charge accelerator for high velocity // Sci Technol Energy. – 2004. – Vol. 65., No.1. – P. 25–27.
4. Xin Lu, Yanhuang Zhou, Yonggang Yu. Experimental and numerical investigations on traveling charge gun using liquid fuels // J. Appl. Mech. – 2011. – Vol. 78., Issue 5. – P. 051002-1– 051002-6.
5. Ермолаев Б.С., Сулимов А.А., Романьков А.В., Храповский В.Е., Беляев А.А., Кроули А.Б. Конвективное Горение блочных зарядов из семиканальных пороховых зерен, ингибированных поливинилбутиралем // Химическая физика. – 2015. – Т. 34., № 5. – С. 1–11.
6. Хоменко Ю.П., Ищенко А.Н., Касимов В.З. Математическое моделирование внутрибаллистических процессов в ствольных системах. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. – 256 с.



УДК 621.793.1 539.216.2 546.76 621.793.18

## ЗАЩИТНОЕ МНОГОСЛОЙНОЕ ПОКРЫТИЕ CRN/CR ДЛЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

С.Е. Ручкин, А.В. Пирожков

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [ruchkin70@gmail.com](mailto:ruchkin70@gmail.com)

## PROTECTIVE MULTILAYER CRN/CR COATING FOR ZIRCONIUM ALLOYS

S.E. Ruchkin, A.V. Pirozhkov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD D.V. Sidelev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Email: [ruchkin70@gmail.com](mailto:ruchkin70@gmail.com)

**Abstract.** *Metallic Cr and multilayer CrN/Cr coatings with a thickness of 2.5  $\mu\text{m}$  were deposited onto E110 alloy by magnetron sputtering. Uniform and thinner oxide layers of Zr alloy are observed when the multilayer coatings are applied. Multilayer coating prevents the fast Cr-Zr inter-diffusion by formation of ZrN layer beneath the coating. The highest oxidation resistance is belong to the CrN/Cr coating with a multilayer step of 0.25  $\mu\text{m}$ .*

**Введение.** Разработка циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), устойчивых при аварийных ситуациях (например, с потерей теплоносителя) – актуальная задача ядерного материаловедения. Большинство научных коллективов предлагают использовать покрытия на основе Cr в качестве защиты циркониевой оболочки от окисления [1, 2]. Однако, быстрая взаимная диффузия хрома и циркония при высоких температурах вынуждает продолжать поиск оптимальной структуры защитного покрытия. Для этого могут быть использованы многослойные покрытия, которые состоят из чередующихся металлических и керамических слоёв. Анализ литературных данных показал, что покрытие CrN рассматривается в качестве барьерного слоя для предотвращения диффузии Cr–Zr [3]. В связи с этим предлагается изучить поведение многослойного покрытия CrN/Cr с защитным внешним слоем Cr на циркониевом сплаве Э110.

**Материалы и методы исследования.** Покрытия наносились на образцы из сплава Э110 с использованием ионно-плазменной установки, оснащенной системой мультикатодного магнетронного распыления и планетарным подложкодержателем. Параметры осаждения многослойных покрытий представлены в таблице 1. Были проведены испытания по окислению образцов на воздухе в течение 10–40 мин при температуре 1100 °С. Поперечное сечение образцов после окисления анализировали с помощью оптической микроскопии (AXIOVERT 200MAT). Для изучения распределения элементов в образцах по глубине использовали метод оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GDOES) с использованием GD-Profilер 2 (HORIBA Scientific, Япония).

Образцы с многослойными покрытиями имеют более однородный оксидный слой с меньшим количеством трещин. Толщина оксидного слоя составляет ~2-10 мкм в зависимости от типа покрытия. Тем не менее, образец CrN/Cr-50 имеет протяженную область с более толстым оксидным слоем (до ~100 мкм),

что показано на рис. 1. В других частях этого образца толщина оксидного слоя составляет менее 10 мкм. Существенное отличие имеет образец CrN/Cr-250, где остаточный слой Cr всё ещё сохраняется, в то время как другие покрытия имеют только поверхностные оксидные слои. Для дальнейшего анализа были выбраны образцы с покрытиями Cr и CrN/Cr-250.

Таблица 1

Параметры осаждения многослойных покрытий

	Мультислой		Слой Cr	<i>t</i> , мин	<i>U<sub>n</sub></i> , В	<i>j<sub>пл</sub></i> , мА/см <sup>2</sup>	<i>T<sub>n</sub></i> , К
	<i>N</i>	<i>h</i> , нм	<i>h<sub>Cr</sub></i> , мкм				
Cr	-	-	2.5	35	-50	67	582
CrN/Cr-50	40	50	0.5	50		72	576
CrN/Cr-250	8	250	0.5			72	578
CrN/Cr-500	4	500	0.5			73	583

$N$  - количество мультислоёв;  $h$  - толщина;  $t$  - время напыления;  $U_n$  - смещение на подложке;  $j_{пл}$  - плотность ионного тока на подложку;  $T_n$  - температура подложки.

**Результаты.** Для анализа микроструктуры поперечного сечения образцов и приповерхностного слоя после 40 мин окисления использовались два разрешения оптического микроскопа (рис. 1).

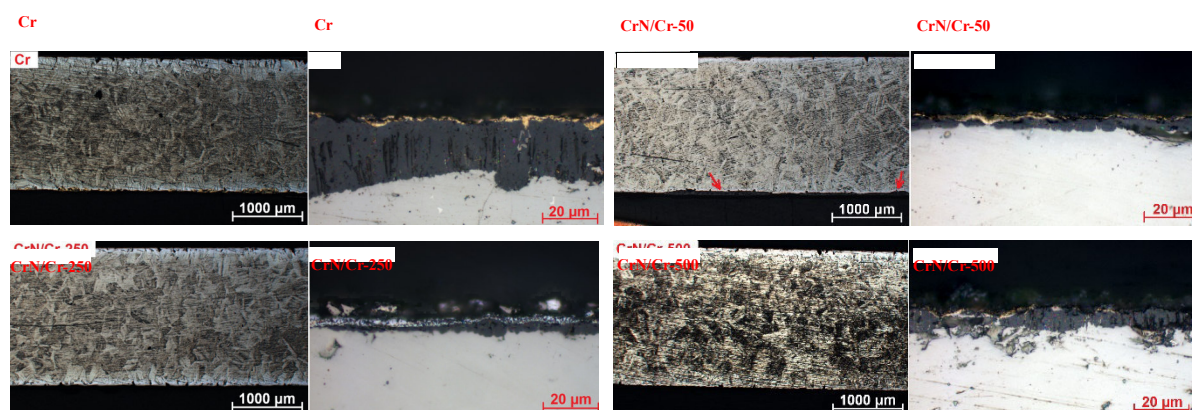


Рис. 1. Оптические изображения поперечных сечений циркониевого сплава Zr110 с покрытиями после 40 мин окисления

На рис. 2 показано распределение элементов (Cr, Zr, O, N) по глубине в образцах после 20, 30 и 40 мин испытаний на окисление. Значительные изменения в распределении элементов по глубине наблюдаются в образце с Cr покрытием по мере увеличения времени окисления. Показано увеличение глубины проникновения O до ~5, 18 и 40 мкм и уменьшение интенсивности Zr на аналогичных глубинах за 20, 30 и 40 мин окисления соответственно. Такое поведение соответствует переходу покрытия от защитного состояния в незащищённое, когда слой ZrO<sub>2</sub> может формироваться под слоем Cr.

Распределение элементов в образце CrN/Cr-250 слабо изменяется со временем окисления (рис. 2г-2е). Глубина, на которой зафиксирован сигнал Cr, увеличивается от ~3 до 4 мкм при изменении времени окисления от 20 до 40 мин. Сигнал от кислорода зафиксирован на глубине, большей чем для Cr (до ~5-6 мкм). Оба эти аспекта указывают на формирование слоя ZrO<sub>2</sub> под остаточным Cr слоем, но с меньшей кинетикой окисления по сравнению с образцом Cr покрытием.

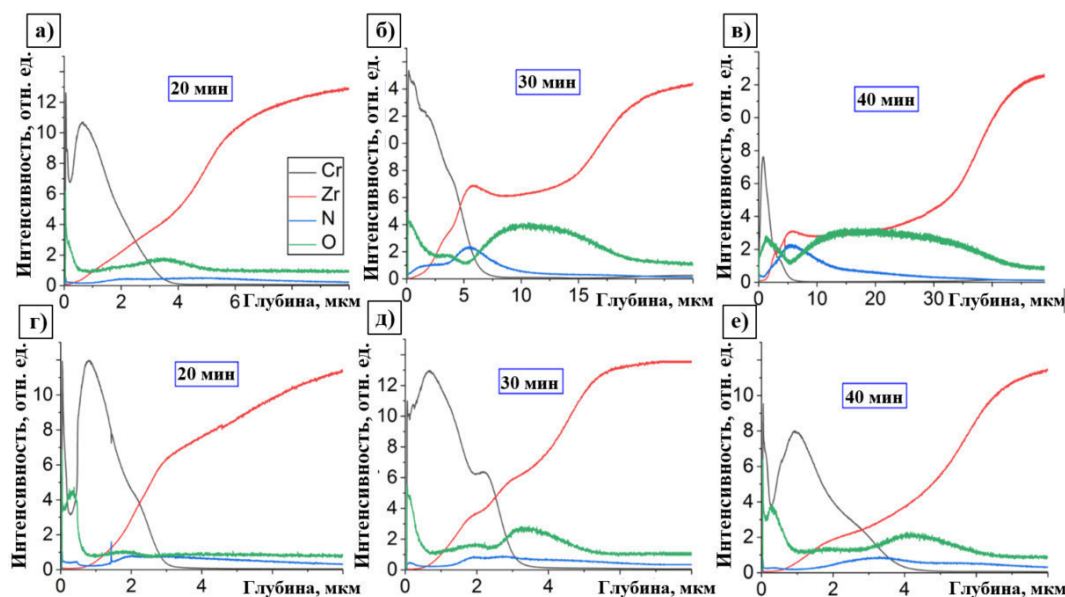


Рис. 2. Распределение Cr, Zr, O и N по глубине в сплаве Э110 с Cr (а-в) и CrN/Cr-250 (г-е) покрытиями после 20, 30 и 40 мин окисления на воздухе

**Выводы.** Было исследовано поведение сплава Э110 с многослойными покрытиями CrN/Cr в сравнении со сплавом, покрытым металлическим хромом, при высокотемпературном окислении на воздухе. Сравнительный анализ микроструктуры их поперечных сечений и распределений Cr, Zr, O и N показал, что многослойные покрытия CrN/Cr обладают лучшими защитными свойствами по сравнению с металлическим покрытием. Для многослойных покрытий с шагом слоя 0,25 и 0,50 мкм после окисления на воздухе не наблюдается растрескивания покрытия или локального ускоренного окисления. Оксидный слой, формирующийся в сплаве с многослойным CrN/Cr покрытием, однородный и меньший по толщине в сравнении с образцом, имеющим металлическое Cr покрытие. Наибольшей стойкостью к окислению обладает образец с покрытием CrN/Cr-250.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта 20-21-00037.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen, H.; Wang, X.; Zhang, R. Application and development progress of Cr-based surface coatings in nuclear fuel element: I. selection, preparation, and characteristics of coating materials // *Coatings* – 2020. – 808 p.
2. Tang, C.; Stueber, M.; Seifert, H.J.; Steinbrueck, M. Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel (ATF) claddings // *Corrosion Reviews*. – 2017. – Vol. 35. – P. 141–165.
3. Yang J., Stegmaier U., Tang C., Steinbruck M., Große M., Wang S., Seifert H., High temperature Cr-Zr interaction of two types of Cr-coated Zr alloys in inert gas environment // *Journal of Nuclear Materials*. – 2021. – Vol. 547. – P. 152812.

УДК 539.16.04

# ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА КАЧЕСТВО ПЛАНОВ СТЕРЕОТАКСИЧЕСКОЙ РАДИОХИРУРГИИ ОПУХОЛЕЙ ГОЛОВНОГО МОЗГА НА ОСНОВЕ ДОЗИМЕТРИЧЕСКИХ И РАДИОБИОЛОГИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ

И.Р. Сагов<sup>2</sup>, Я.Н. Сутыгина<sup>1,2</sup>, Е.С. Сухих<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Е.С. Сухих

<sup>1</sup>Томский Областной Онкологический Диспансер,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 115, 634009

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [sagov-islam@rambler.ru](mailto:sagov-islam@rambler.ru)

## THE INFLUENCE OF THE TECHNICAL PARAMETERS OF THE SRS PLANS ON THE DOSIMETRIC AND RADIOBIOLOGIC EVALUATION

I.R.Sagov<sup>2</sup>, Ya.N. Sutygina<sup>1,2</sup>, E.S. Sukhikh<sup>1,2</sup>

Scientific Supervisor: PhD, E.S. Sukhikh

<sup>1</sup>Tomsk Regional Oncology Center, Russia, Tomsk, Lenin str., 115, 634009<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 30, 634050E-mail: [sagov-islam@rambler.ru](mailto:sagov-islam@rambler.ru)

**Abstract.** Linac based radiosurgery to brain tumor is commonly planned with volumetric modulated arc therapy as it effectively achieves high conformality to complex target arrangements. The purpose of this study was to study the influence of the technical parameters on volumetric modulated arc therapy plan quality, delivery accuracy, and efficiency for SRS brain tumor.

**Введение.** Лучевая терапия играет решающую роль в лечении первичных и вторичных опухолей головного мозга. За последние несколько десятилетий в лучевой терапии (ЛТ) произошел технический прогресс во всех аспектах лечения, включая улучшение иммобилизации пациентов, визуализации, дозиметрического планирования и проведения лучевой терапии. Достижения в области визуализации и технологий ЛТ позволили перейти от трехмерной конформной лучевой терапии (3-dimensional conformal radiotherapy - 3D-CRT) к лучевой терапии с модуляцией интенсивности и стереотаксическим методам, включая стереотаксическую радиохирургию (Stereotactic radiosurgery - SRS). Стереотаксическая радиохирургия на основе медицинских линейных ускорителей уже много лет вызывает интерес в сообществе радиационной онкологии. Основным преимуществом SRS является возможность доставки точно локализованной дозы по сравнению с традиционной лучевой терапией, что приводит к уменьшению объема нормальной ткани мозга, облучаемой высокими дозами, и сводит к минимуму риск долгосрочных последствий лечения [1].

Планирование лучевой терапии злокачественных опухолей заключается в определении таких физико-технических параметров облучения, использование которых приведет к максимальному лечебному эффекту при минимальном лучевом воздействии на нормальные органы и ткани.

Соответственно, при дозиметрическом планировании SRS медицинскому физика необходимо добиться резкого снижения дозы от периферии мишени до нормальных тканей. Высокий градиент изодозы можно улучшить с помощью изменения модуляции интенсивности пучков, положения углов гентри, деки стола и длины арки при дуговой терапии с объемной модуляцией (Volumetric modulated arc therapy - VMAT). В системах дозиметрического планирования используется двухэтапный процесс оптимизации распределения дозы. Как правило, на первом этапе идеальное распределение плотности потока пучков оптимизируется, чтобы соответствовать заданным медицинским физиком предписаниям. На втором этапе система планирования учитывает возможность доставки ускорителя, выполняет сегментацию каждого пучка, которая включает в себя расчет формы и веса всех сегментов. Изменение технических параметров в системе планирования лечения, таких как инкремент, ширина сегмента так же влияет на оптимизацию плана и, следовательно, на его качество.

Целью данной работы является исследование влияния изменения технических характеристик системы планирования лучевой терапии на качество планов стереотаксической радиохирургии опухолей головного мозга на основе дозиметрических и радиобиологических критериев.

**Материалы и методы исследования.** В Томском областном онкологическом диспансере (ТООД) для проведения стереотаксической радиохирургии опухолей головного мозга используется высокоэнергетический линейный ускоритель Elekta Synergy. Для исследования взяты 2 случая стереотаксического облучения опухолей головного мозга в режиме гипофракционирования с разовой дозой 18 Гр. Дозиметрические планы SRS опухолей головного мозга рассчитаны на базе системы планирования MONACO v 5.11 (Elekta AB) с применением объемной модуляции по интенсивности VMAT фотонных пучков с энергией 6 МВ.

Для определения влияния изменения технических характеристик системы планирования лучевой терапии на качество планов стереотаксической радиохирургии опухолей головного мозга для каждого клинического случая создано несколько терапевтических планов с разными параметрами. При дозиметрическом планировании изменяли следующие параметры геометрии пучков и технические параметры: угол мультитепесткового коллиматора; угол ротации гентри; угол терапевтического стола; количество арок и полуарок; длина арки облучения; ширина сегмента; инкремент. При дозиметрическом планировании алгоритм Монте-Карло выбран в качестве вторичного алгоритма для расчета дозы на втором этапе, то есть для окончательного расчета дозы. Доза рассчитывалась на среду, а не на воду. Для всех планов SRS опухолей головного мозга применена поправка на неоднородность.

Трехмерная дозиметрическая оценка проводилась с помощью гистограмм доза-объем (ГДО) для мишени и органов риска. Оценка дозиметрических планов облучения проводилась с помощью рекомендаций и протоколов, для прогнозирования лучевых повреждений и подбора оптимальных распределений доз для каждого пациента. Так же для каждого случая проводилась оценка индекса конформности (Conformal index – CI) и индекса гомогенности (Homogeneity index – HI) дозового распределения для покрытия мишени [2]. Для оценки градиента дозы от периферии мишени до нормальных тканей проведена оценка индекса градиента дозы (Dose gradient index – DGI).

Для всех планов лечения сгенерированы планы гарантии качества с применением дозиметрического фантома ArcCHECK с сохранением геометрии и мониторинговых единиц каждого пучка. Сравнительный анализ дозовых распределений осуществлялся с помощью программного обеспечения 3DVH.



**Результаты.** Станция планирования MONACO оптимизирует дозиметрический план VMAT, используя приращение инкремента. Значение инкремента делит запланированную дугу VMAT на равные секторы. Количество секторов играет важную роль в движении лепестков коллиматора. В нашем исследовании мы заметили, что различные значения инкремента обеспечивали хорошее покрытие мишени и приемлемые планы. При малых значениях инкремента максимальная доза в опухоли увеличилась из-за более сильной модуляции по сравнению с другими планами. При высоких значениях инкремента увеличивается однородность покрытия мишени, но также увеличивается доза для органов риска. Также более сильная модуляция увеличивает количество мониторинговых единиц (Monitor units - MU) на 20-30%.

Дозиметрические планы с несколькими дугами имели более высокое качество покрытия мишени и снижение дозы на органы риска по сравнению с дозиметрическими планами с одной дугой.

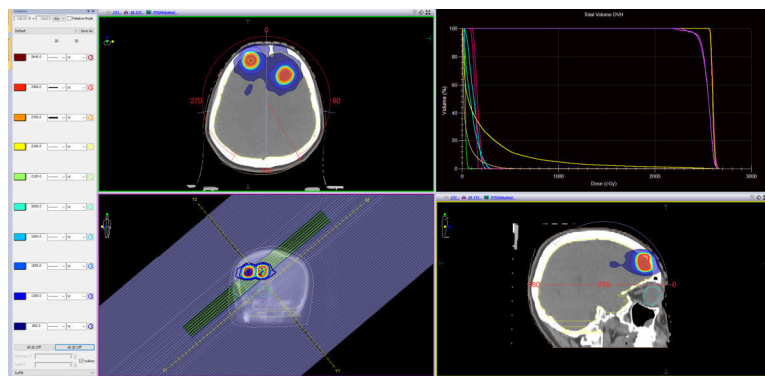


Рис. 1. Расположение пучков и распределение дозы при SRS опухолей головного мозга

Увеличение ширины сегмента позволяет повысить точность выполнения плана и эффективность без существенного влияния на качество плана VMAT. Как правило, дозиметрические планы SRS опухолей головного мозга, которые создаются с меньшей шириной сегмента, не только увеличивают целевой охват и конформный индекс, но также приводят к большему количеству контрольных точек и MU, которые будут давать более низкие спад дозы от периферии опухоли до нормальных тканей и большее время доставки лечения. Наши данные показали, что планы VMAT с шириной сегмента 1,0 см демонстрируют явное преимущество с точки зрения компромисса между качеством плана и доставкой.

**Заключение.** При дозиметрическом планировании необходимо тщательно подбирать технические параметры, использование жестких значений инкремента, ширины сегмента, увеличение количества арок могут создавать планы более низкого качества и увеличивать время лечения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benedict S.H., Yenice K.M., Followill D. Stereotactic body radiation therapy: the report of AAPM Task Group 101 // Med. Phys. – 2010. – Vol. 37 (8). – P. 4078–101. DOI: 10.1118/1.3438081
2. Ghandour S., Matzinger O., Pachouda M. Volumetric-modulated arc therapy planning using multicriteria optimization for localized prostate cancer // J. Appl. Clin. Med. Phys. – 2015. – Vol. 16 (3). – P. 5410. DOI: 10.1120/jacmp.v16i3.5410



УДК 538.91; 54.165

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СИСТЕМЕ  
СЕРЕБРО-ПАЛЛАДИЙ-ВОДОРОД

Е.Д. Северюхина

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [eds9@tpu.ru](mailto:eds9@tpu.ru)

ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION OF SILVER-PALLADIUM-HYDROGEN SYSTEM

E.D. Severyuhina

Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [eds9@tpu.ru](mailto:eds9@tpu.ru)

**Abstract.** *The investigation of palladium-silver alloy is of great interest because diffusion membranes for hydrogen purification are made of this material. In the present study we investigated the electron density distribution in palladium-silver-hydrogen system with hydrogen atoms in octahedral sites. It was found that in pure palladium electron charge is transferred from palladium to hydrogen. In palladium-silver-hydrogen system primarily electron charge is transferred from silver to hydrogen and in a less degree to palladium.*

**Введение.** На сегодняшний день актуальной является задача получения сверхчистого водорода с помощью мембран из палладиевых сплавов. Применение мембран из чистого палладия ограничивается рабочим температурным диапазоном ниже 300°C, давлением 2МПа, а также фазовыми превращениями, которые приводят к разрушению палладиевых мембран после нескольких циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода. Для ликвидации таких последствий палладий сплавляют с металлами, водородопроницаемость которых выше, чем у палладия (например, с серебром) [1]. Для создания таких мембран необходимо знание об электронной и атомной структурах, физико-химических и металлических свойств сплава палладия с серебром в присутствии примеси водорода. Целью работы является изучение влияния концентрации водорода и серебра на распределение электронной плотности в системе палладий-серебро-водород.

**Метод и детали расчета.** В настоящей работе расчеты производились в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля [2] с обменно-корреляционным потенциалом GGA-PBE [3], реализованным в пакете программ ABINIT [4]. В работе была исследована атомная структура соединения  $Pd_{1-x}Ag_xH_y$  при  $x$  и  $y$  равных 0, 0,25, 0,5, 0,75 и 1. Все рассмотренные системы имеют ГЦК структуру. Для релаксации систем использовались расчетные ячейки, состоящие из 4 атомов металла: палладия и/или серебра (рис. 1). В каждой системе водород размещался в октаэдрических междоузлиях, при этом были рассмотрены все возможные координаты атома водорода в расчетной ячейке относительно атомов серебра и палладия. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы палладий-серебро-водород. Релаксация

считалась завершённой при значении сил, действующих на атомы, менее 25 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались на сетке  $k$ -точек  $10 \times 10 \times 10$  всей первой зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 816 эВ.

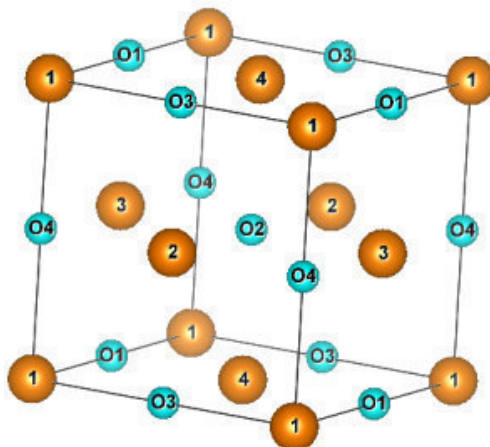


Рис. 1. Расчетная ячейка соединения  $Pd_{1-x}Ag_xH_y$  с атомами водорода в октаэдрических междоузлиях. Оранжевые шарики – атомы металлов (Pd и/или Ag), голубые шарики – октаэдрические междоузлия

**Результаты и обсуждение.** В ходе работы были вычислены электронные плотности для каждого из соединений  $Pd_xAg_{x-1}H_y$  и проведены расчёты переноса заряда по Бадеру для каждого из рассмотренных соединений (рис. 2). Установлено, что при увеличении концентрации водорода в палладии электронный заряд, переносимый от палладия к водороду, увеличивается, достигая максимального значения в соединении  $PdH$  ( $\Delta q = -0,065e$ ), что почти в 1,5 раз больше, чем в соединении  $PdH_{0,25}$  ( $\Delta q = -0,043e$ ). В соединении  $Pd_{0,75}Ag_{0,25}$  преимущественно электронный заряд уходит от серебра к палладию и в большей степени к водороду, однако при концентрациях водорода  $y = 0,75$  и  $y = 1$  атомы палладия отдают свой электронный заряд водороду. Перенос заряда на серебре увеличивается в 2,2 раза. Аналогично происходит и в соединении  $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ , однако палладий заметно участвует в передаче электронного заряда только при одной из исследуемых концентраций водорода  $y = 0,5$ , отдавая  $0,145e$ , что меньше по сравнению с переносом заряда с атомов серебра. Далее при возрастании концентрации серебра до значения  $x = 0,75$  палладий при всех значениях концентрации водорода только принимает электронный заряд, также как и водород, при этом перенос заряда на серебре увеличивается в 4 раза по сравнению со значением  $y = 0$ . В чистом серебре также как и в чистом палладию перенос заряда идет от атомов серебра к атомам водорода и с увеличением концентрации водорода величина этого переноса заряда растёт.

В соединении  $Pd_{1-x}Ag_x$  при увеличении концентрации серебра перенос заряда от атомов серебра к атомам палладия растёт. Соединения  $Pd_{1-x}Ag_xH_{0,25}$ ,  $Pd_{1-x}Ag_xH_{0,5}$ ,  $Pd_{1-x}Ag_xH_{0,75}$  обладают практически одинаковым видом графика переноса заряда: атомы серебра являются донорами электронов, оставаясь при всех значениях своей концентрации положительно заряженным в системе палладий-серебро-водород; атомы палладия и водорода преимущественно принимают электроны. С ростом концентрации серебра  $x$  в соединении  $Pd_{1-x}Ag_xH_y$  величина переноса заряда с атомов серебра уменьшается, величина переноса заряда к атомам палладия увеличивается.

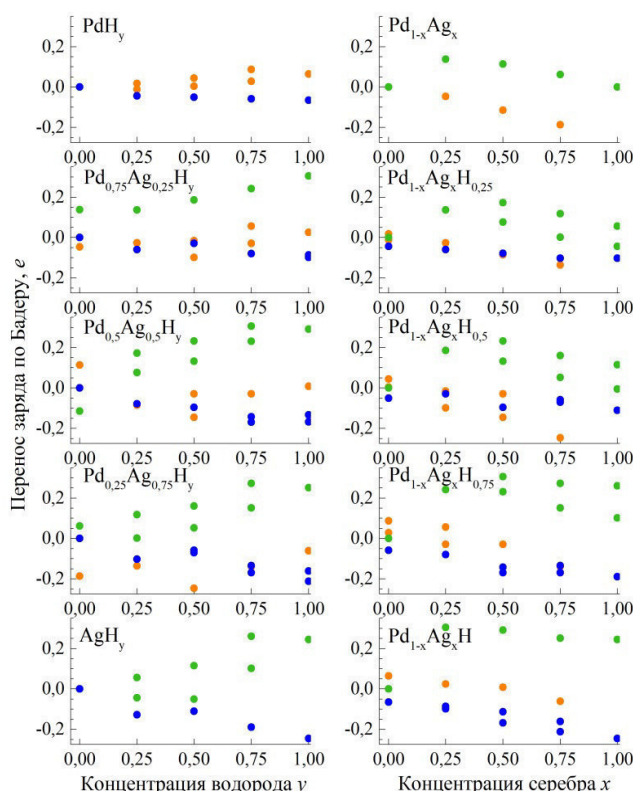


Рис. 2. Графики зависимости переноса заряда по Бадеру в соединении  $Pd_{1-x}Ag_xH_y$  от концентрации водорода  $y$  и серебра  $x$ . Зеленые кружочки – перенос заряда на атомах Ag, оранжевые – на атомах Pd, синие – на атомах H

**Заключение.** В результате проведенных исследований распределения плотности заряда в соединениях  $Pd_{1-x}Ag_xH_y$  в зависимости от концентраций серебра  $x$  и водорода  $y$  было выявлено, что в чистом палладии с увеличением концентрации водорода электронный заряд переносится от палладия к водороду, достигая максимального значения в соединении PdH. В соединениях  $Pd_{0.75}Ag_{0.25}H_y$ ,  $Pd_{0.5}Ag_{0.5}H_y$  и  $Pd_{0.25}Ag_{0.75}H_y$  электронный заряд преимущественно уходит от серебра к водороду и в заметно меньшей степени к палладию. В чистом серебре также как и в чистом палладий водород с увеличением концентрации принимает все больше электронного заряда от серебра. В соединении  $Pd_{1-x}Ag_x$  при увеличении концентрации серебра палладий всё больше принимает электронный заряд от серебра.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ke X., Kramer G. J. Absorption and diffusion of hydrogen in palladium-silver alloys by density functional theory // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66., № 18. – P. 184304-1/11.
2. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88., № 8. – P. 085117(1-10).
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.
4. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org>. (дата обращения: 26.02.2021)

УДК 666.3-127.7; 54.057

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МИКРОСТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
СИСТЕМЫ  $Ti_3SiC_2/Zr$ , ПОЛУЧЕННЫХ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ  
ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ**

Е.П. Седанова, Т.Л. Мурашкина, Е.Б. Кашкаров

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.М. Лидер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail:eps4@tpu.ru

**PHASE COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF COMPOSITES BASED ON  $Ti_3SiC_2/Zr$ -  
SYSTEM OBTAINED BY SPARK PLASMA SINTERING OF PRECERAMIC PAPER**

E.P. Sedanova, T.L. Murashkina, E.B. Kashkarov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.M. Lider

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina av., 30, 634050

E-mail:eps4@tpu.ru

**Abstract.** *This paper is devoted to the synthesis of composites based on  $Ti_3SiC_2/Zr$ -system using preceramic paper and Zr powder as feedstock. The composites of alternating layers of preceramic paper with  $Ti_3SiC_2$  - powder filler and zirconium powder were sintered in spark plasma under pressure 50 MPa for 10-30 minutes at a temperature range from 1400 to 1600 °C. The influence of spark plasma sintering parameters on sintered materials' s microstructure and phase composition was analyzed.*

**Введение.** МАХ-фазы - класс тугоплавких материалов с уникальным сочетанием свойств металла и керамики, как жаропрочность, высокий модуль упругости, стойкость к окислению, теплопроводность и механическая обрабатываемость. Наиболее интересной с практической точки зрения является МАХ-фаза  $Ti_3SiC_2$  [1], демонстрирующая высокие значения механических и термодинамических свойств. Материалы, необходимые для ее синтеза достаточно доступны, что обеспечивает низкую себестоимость производства. В работах [2, 3] рассмотрена возможность синтеза композитов на основе МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  путем спекания в искровой плазме (ИПС) прекерамических бумаг с порошковым наполнителем  $Ti_3SiC_2$ : описано влияние параметров ИПС и концентрации порошка в бумагах на микроструктуру, состав и свойства синтезированных материалов, получены образцы плотных композитов  $Ti_3SiC_2$  с прочностью на изгиб более 300 МПа. Показано, что применение прекерамических бумаг в качестве исходного сырья при ИПС позволяет быстро и эффективно получать композитные материалы за короткий по времени цикл спекания без предварительной обработки исходного сырья. Возможность выстраивания многослойных структур из бумаг предполагает различные варианты послойного армирования для повышения механических свойств композитов и создания градиентных структур при чередовании слоев бумаги с другими материалами.

Целью данной работы являлось исследование влияния параметров ИПС на структурно-фазовый состав и микроструктуру материалов на основе системы  $Ti_3SiC_2/Zr$ , полученных при спекании многослойного композита с чередованием слоев прекерамических бумаг  $Ti_3SiC_2$  и металлического порошка циркония.

**Материалы и методы.** Для синтеза образцов керамических композитов на основе системы  $Ti_3SiC_2/Zr$  использовалась прекерамическая бумага с наполнителем  $Ti_3SiC_2$  и порошок металлического циркония (средний размер частиц порядка 30 мкм). Соотношение элементов в системе рассчитывалось для достижения различного стехиометрического состава  $(Ti_{1-x}Zr_x)_3SiC_2$ , где значение  $x$  изменялось от 0 до 0,5. Формирование композита осуществлялась путем послойной укладки листов бумаги, между которыми находился порошок циркония.

Получение керамических композитов осуществлялось на установке искрового плазменного спекания SPS 10-4 (Advanced Technology, США). Образец из слоев прекерамической бумаги и циркония помещался между двумя пуансонами в графитовую оснастку. Для обеспечения хорошей проводимости между оснасткой и спекаемым материалом была проложена графитовая бумага. Спекание осуществлялось в среде вакуума. Температура спекания варьировалась в диапазоне от 1400 до 1600 °C, давление спекания составляло 50 МПа, время выдержки под давлением – от 10 до 30 минут.

Анализ структурно-фазового состояния композитов осуществлялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S ( $CuK\alpha$  излучение), оборудованном высокоскоростным 1280-канальным детектором OneSight. Исследование микроструктуры поверхности, распределение элементов и фрактографический анализ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega3 (TESCAN, Чехия) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС, Oxford Instruments). Поверхность образцов перед микроструктурными исследованиями подвергалась шлифовке и полировке с использованием карбидокремниевых бумаг с маркировками по ISO от 60 до 2000 и алмазными суспензиями с зернистостью до 6 мкм.

**Результаты.** Микроструктура полированной поверхности композитов на основе МАХ-фаз  $Ti_3SiC_2$  с добавлением Zr, полученных при температуре 1400 °C представлена на рисунке 1. Принципиально изображения поверхности образцов, синтезированных при разных температурах, не имели существенных различий. Во всех случаях микроструктура была представлена основной МАХ-фазой  $(Ti,Zr)_3SiC_2$  (яркий контраст), с равномерными вкраплениями фазы  $(Ti,Zr)C$  (светлый контраст), также наблюдается небольшое количество микропустот (темные области).

На рисунке 2 показаны изображения поперечных шлифов композитов, синтезированных при разных температурах. Анализ микроструктуры поперечных шлифов показал, что порошок циркония прореагировал с матрицей из МАХ-фазы. Однако в структуре керамического композита на основе  $(Ti,Zr)_3SiC_2$  наблюдаются следы присутствия циркония. Так же при анализе микроструктуры было отмечено, что увеличение температуры спекания системы  $Ti_3SiC_2/Zr$  с 1400 до 1600 °C приводит к растрескиванию слоев композита, обогащенных цирконием.

Варьирование времени выдержки образцов при спекании сопровождается изменением объемного содержания фаз без значительных изменений параметров кристаллической решетки (рисунок 3). Минимальное содержание фазы  $TiC$  относительно  $(Ti,Zr)_3SiC_2$  наблюдалось при выдержке 20 минут.



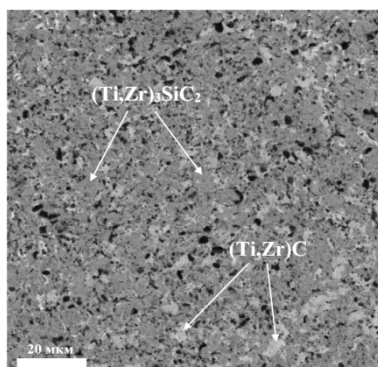


Рис.1. СЭМ изображение поверхности композита на основе системы  $Ti_3SiC_2/Zr$ , полученного при температуре 1400 °C и давлении 50 МПа

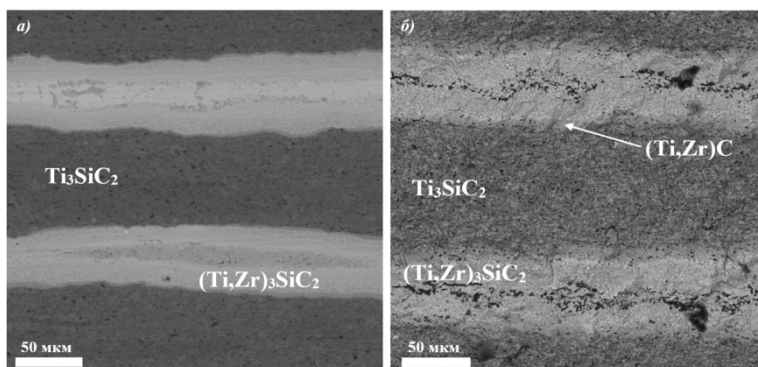


Рис.2. СЭМ изображение поверхности композита на основе системы  $Ti_3SiC_2/Zr$ , полученного при температуре 1400 °C (а) и 1600 °C (б) и давлении 50 МПа

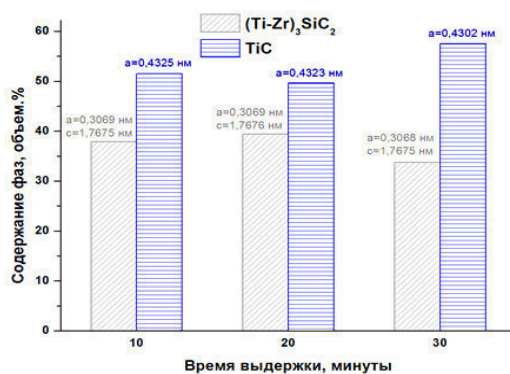


Рис. 3. Зависимость соотношения фаз для синтезируемых композитов на основе системы  $Ti_3SiC_2/Zr$  от времени спекания (1400 °C, 50 МПа)

**Заключение.** Было изучено влияние параметров ИПС на структурно-фазовый состав и микроструктуру композитов на основе системы  $Ti_3SiC_2/Zr$ . Установлено, что спекание прекерамических бумаг с наполнителем  $Ti_3SiC_2$  и порошка циркония при температуре 1400 °C под давлением 50 МПа и выдержке 20 минут является оптимальным режимом ИПС для синтеза композитов данной системы.

Выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-19-00192)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeitschko W., Nowotny H. Die Kristallstruktur von  $Ti_3SiC_2$ -ein neuer Komplexcarbid-Typ // Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly. – 1967. – V. 98., №. 2. – P. 329-337.
2. Kashkarov E.B. et al. Fabrication of paper derived  $Ti_3SiC_2$  based materials by spark plasma sintering // Advanced Engineering Materials. – 2020. – V. 22. – №. 6. – P. 2000136.
3. Sedanova E. P. et al. SiC-and  $Ti_3SiC_2$ -Based Ceramics Synthesis by Spark Plasma Sintering of Pre ceramic Paper // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1443. – №. 1. – P. 012007-012013.



УДК 666.3

### ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СПЕКАНИЯ НА УПЛОТНЕНИЕ Y-TZP КЕРАМИКИ

Х. Си, О.С. Толкачев, А.Н. Мусаев

Научный руководитель: д.т.н. О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [1260913795@qq.com](mailto:1260913795@qq.com)

### INFLUENCE OF PRE-SINTERING ON DENSIFICATION OF Y-TZP CERAMIC

H. Xi, O.S. Tolkachev, A.N. Musaev

Scientific Supervisor: Dr. O.L. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [1260913795@qq.com](mailto:1260913795@qq.com)

**Abstract.** *In this work, samples of commercial TZ-3YSB-E powder, sintered by a two-stage method, have been investigated. Pre-sintering was carried out at 1100, 1150, and 1200 °C for 1 h. Subsequent sintering was carried out at 1400 °C. The best densification results were achieved at pre-sintering temperature of 1100 °C, with isothermal holding at 1400 °C for densification up to 99% at 7 hours, which is 2 times faster than for a one-stage sample.*

**Введение.** Керамика на основе тетрагонального  $ZrO_2$  стабилизированного  $Y_2O_3$  (Y-TZP) обладает уникальными свойствами и находит применение в качестве материала для изготовления широкого класса изделий: режущего инструмента, термобарьерных покрытий, биоинертных эндопротезов суставов, в стоматологии для изготовления зубных коронок [1]. Единственным недостатком Y-TZP является то, что данная керамика подвержена деградации механических свойств. Деградация наиболее интенсивно протекает во влажной среде и повышенной температуре. Известно, что стойкость к деградации увеличивается при уменьшении размера зерна и снижении температуры спекания [2].

Изготовление изделий сложной формы из данной керамики может проводится в 2 спекания. Первое спекание предварительное. Его проводят с целью придания прочности спрессованной заготовке, необходимой для последующей фрезерной обработки. После фрезерования проводится окончательное спекание и изделие приобретает необходимую плотность и прочность. Не смотря на распространённость данного подхода, исследований влияния параметров предварительного спекания на свойства готовых изделий из циркониевой керамики крайне мало [3, 4].

Целью данного исследования является изучение кинетики изотермического спекания керамики на основе TZP в зависимости от режима изготовления заготовки.

**Экспериментальная часть.** В качестве материала исследований использовали коммерческий порошок марки TZ-3YSB-E (Tosoh). Компактирование проводили по схеме одноосного одностороннего прессования в стальной цилиндрической пресс-форме диаметром 14 мм при давлении 75 МПа. Масса навески составляла 2 г. Спекание проводили в высокотемпературной лабораторной печи ЛНТ 08/18 (Nabertherm). Предварительное спекание проводили при 1100, 1150 и 1200 °C, выдержка 1 ч., скорость изменения температуры 200 °C/ч. Последующее спекание проводили при 1400 °C с выдержкой 0, 2 и 6 ч.

Скорость нагрева до 1100 °С составляла 200 °С/ч, от 1100 °С до 1400 °С – 100 °С/ч. Для того чтобы получить наиболее достоверные значения плотности образца в заданный момент изотермической выдержки и минимизировать уплотнение при охлаждении печи, нагреватели отключали.

Плотность прессовок и предварительно спеченных образцов определяли на основании измерений микрометром и взвешиваний на аналитических весах. При расчете относительной плотности прессовок была проведена коррекция массы на величину содержания в порошке органической связки (3 %). Для расчета плотности образцов после спекания при 1400 °С использовали результаты гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. За теоретическое значение плотности для Y-TZP приняли 6,1 г/см<sup>3</sup>.

Для расчёта длительности изотермического спекания при температуре 1400 °С, необходимой для достижения 99 % плотности керамики, использовали уравнение, предложенное В.А. Ивенсеном:

$$V=V_n(qm\tau+I)^{-1/m}$$

где  $V$  – относительный объем пор в текущий момент времени,  $V_n$  – относительный объем пор в начале изотермической выдержки,  $\tau$  – продолжительность изотермической выдержки,  $q$  и  $m$  – постоянные, зависящие от температуры спекания и свойств порошка. Коэффициент  $m$  в уравнении отражает интенсивность снижения скорости сокращения объема пор, а коэффициент  $q$  соответствует значению скорости относительного сокращения объема пор в момент начала изотермической выдержки [5].

**Результаты.** Относительная плотность образцов после одноосного прессования при 75 МПа составляет 0,43. Относительная плотность спрессованных образцов после предварительного спекания находится в диапазоне от 0,48 до 0,57 для температур спекания 1100 °С и 1200 °С, соответственно.

Таблица 1

*Температура предварительного спекания (T), относительная плотность  $\rho$  после предварительного спекания; значения констант  $m$ ,  $q$  и выдержки до  $\rho = 0,99$  при  $T = 1400$  °С*

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho$	$m$	$q$	$\tau, \text{ч}$
-	0,43	2,08	2,95	14
1100	0,48	1,81	3,27	7
1150	0,50	2,06	3,52	9
1200	0,57	1,87	2,65	9

В таблице 1 представлены результаты кинетики изотермического спекания при 1400 °С. Интенсивность снижения скорости сокращения объема пор  $m$  в образце, предварительно спеченном при 1100 °С, минимальна, а скорость сокращения объема пор в момент начала изотермической выдержки  $q$  максимальная для образца, предварительно спеченного при 1150 °С. Расчет времени изотермической выдержки для достижения 99 % плотности показал, что предварительно спеченные образцы требуют меньшего времени спекания. Необходимое время составляет 14 ч. для исходной прессовки, 7 ч. для образца, предварительно спеченного при 1100 °С и 9 ч. для 1150 и 1200 °С. На рисунке 1 приведены результаты спекания при 1400 °С.

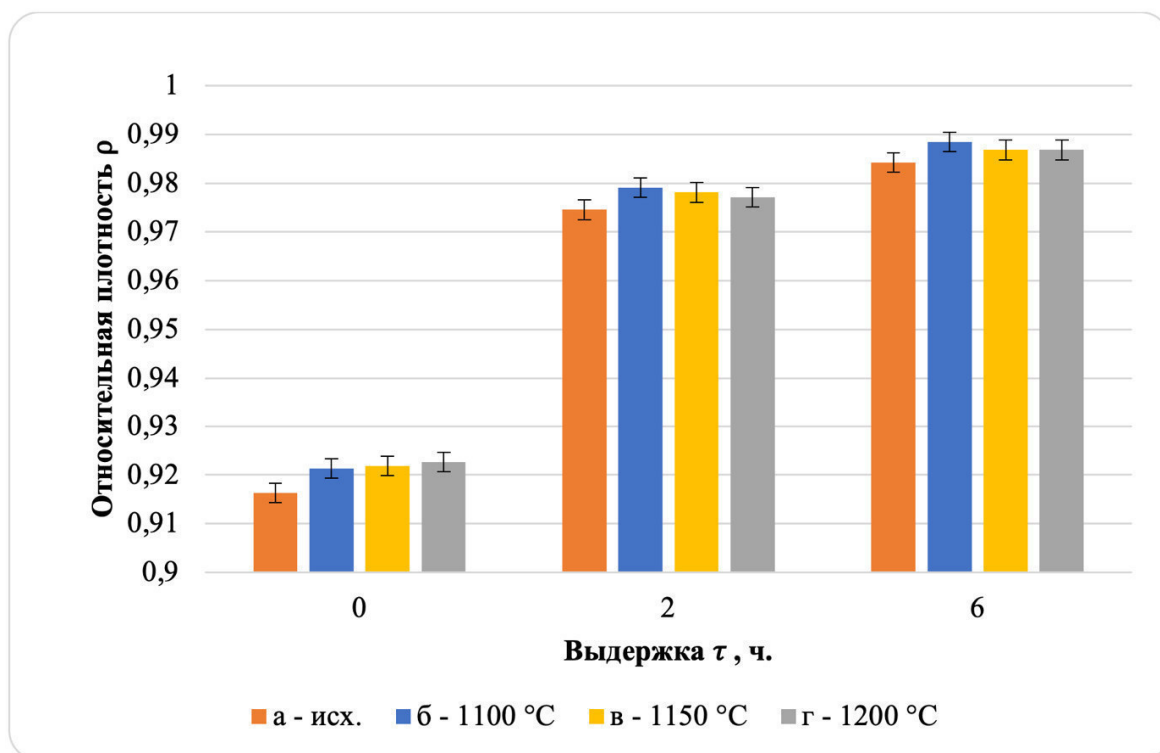


Рис. 1. Относительная плотность керамики в зависимости от времени изотермического спекания при 1400 °C: а- исходные прессовки; б, в, г – предварительно спекенные образцы при 1100, 1150 и 1200 °C, соответственно

**Заключение.** Предварительное спекание существенным образом влияет на кинетику спекания при 1400 °C, снижая необходимую выдержку. В наибольшей степени этот эффект наблюдается после предварительного спекания при 1100 °C. Значение изотермической выдержки для уплотнения до 99 % составляет 7 ч., что в 2 раза быстрее, чем для исходного образца без предварительного спекания.

Работа выполнена на базе «Нано-Центра» Томского политехнического университета по теме Госздания «Наука» FSWW-2020-0014 (5.0017.ГЗБ.2020).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chevalier J., Gremillard L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years // J. Eur. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 29., № 7. – P. 1245-1255.
2. Pereira G.K.R. et al. Low-temperature degradation of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analysis // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2016. – Vol. 55. – P. 151–163.
3. Wang C.J., Huang C.Y., Wu Y.C. Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics // Ceram. Int. – 2009. – Vol. 35, № 4. – P. 1467–1472.
4. Sutharsini U. et al. Effect of two-step sintering on the hydrothermal ageing resistance of tetragonal zirconia polycrystals // Ceram. Int. – 2017. – Vol. 43, № 10. – P. 7594-7599.
5. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. Москва: Металлургия, 1985. 247 с.

УДК 538.91

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ  
И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**С.В. Синявский, А. Прядко

Научный руководитель: д.т.н., доцент Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [sinyavskiy2013@mail.ru](mailto:sinyavskiy2013@mail.ru)**SYNTHESIS OF MAGNETITE NANOPARTICLES BY THE METHOD OF CO-PRECIIPITATION  
AND STUDY OF THE INFLUENCE OF THE REACTION MEDIUM ON THEIR MAGNETIC  
PROPERTIES**S.V. Sinyavskiy, A. Pryadko

Scientific Supervisor: assoc. professor, Dr R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

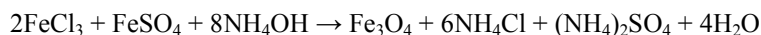
E-mail: [sinyavskiy2013@mail.ru](mailto:sinyavskiy2013@mail.ru)

**Abstract.** Magnetite nanoparticles were obtained using the co-precipitation method under various synthesis conditions. The phase composition was investigated using X-ray diffraction analysis. The saturation magnetization of the obtained magnetic nanoparticles was investigated using vibrating-sample magnetometer. As a result, the samples obtained in a nitrogen atmosphere reveal a higher saturation magnetization value than the ones obtained in air.

**Введение.** Магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) является известным и широко исследованным магнитным материалом, который имеет кубическую структуру, где кислород образует замкнутую упаковку ГЦК, а ионы Fe занимают промежуточные тетраэдрические и октаэдрические пустоты [1]. Поэтому наночастицы магнетита (МНЧ) обладают магнитными свойствами вследствие переходов электронов между  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в восьмигранные междоузлия, а также имеют высокие отношения поверхности к объему [2], что позволяет использовать МНЧ в широком спектре биомедицинских приложений, таких как доставка лекарств, гипертермия рака и магнитно-резонансная томография. Однако, для использования МНЧ в таких приложениях требуется высокая намагниченность, которая зависит от их фазового состава. Таким образом, цель данной работы заключается в получении МНЧ методом совместного осаждения при изменении атмосферы синтеза и исследовании влияния фазового состава на намагниченность полученных образцов.

**Материалы и методы.** Соляная кислота (HCl), гексагидрат хлорида железа (III) ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), гептагидрат сульфата железа (II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) были аналитической чистоты. При проведении эксперимента использовалась деионизированная вода. Все химические вещества были поставлены компанией Sigma-Aldrich.

В работе использовался метод синтеза наночастиц магнетита путем совместного осаждения [3]. Получение магнетита происходило по следующей схеме:



2,80 г гексагидрата хлорида железа (III) и 1,92 г гептагидрата сульфата железа (II) помещали в трехгорлую колбу, растворяли в 25 мл деионизированной воды и перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 часа при температуре окружающей среды со скоростью вращения 300 об/мин без подогрева. Затем к раствору добавляли несколько капель HCl до pH 1-2 и нагревали при 85°C в течение 45 минут. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры. На следующем этапе скорость вращения увеличивали до 1500 об/мин и по каплям добавляли 8 мл концентрированного NH<sub>4</sub>OH до достижения pH 11, при этом наблюдали изменение цвета от светло-оранжевого до черного, что указывало на образование МНЧ. После этого реакционную массу выдерживали при перемешивании в течение 60 минут. Полученный раствор промывали деионизированной водой. Частицы разделяли магнитной сепарацией и сушили при 35°C в течение двух дней в конвекционной печи.

Для изучения влияния атмосферы в зоне реакции на фазовый состав и намагниченность, наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> были синтезированы в нескольких атмосферах (воздух/азот), при прочих неизменных условиях.

Фазовый состав МНЧ анализировали методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK<sub>α</sub>-излучение), оборудованном высокоскоростным 1280-канальным детектором OneSight. Исследования проводились в автоматическом режиме в диапазоне углов рассеяния от 5 до 80°.

Значения удельной намагниченности насыщения определены из кривых намагничивания в импульсных магнитных полях до 6,5 кЭ согласно известной методике [4].

**Результаты.** Для исследования влияния реакционной среды на фазовый состав МНЧ были получены дифрактограммы образцов и построены кривые намагничивания (рис. 1).

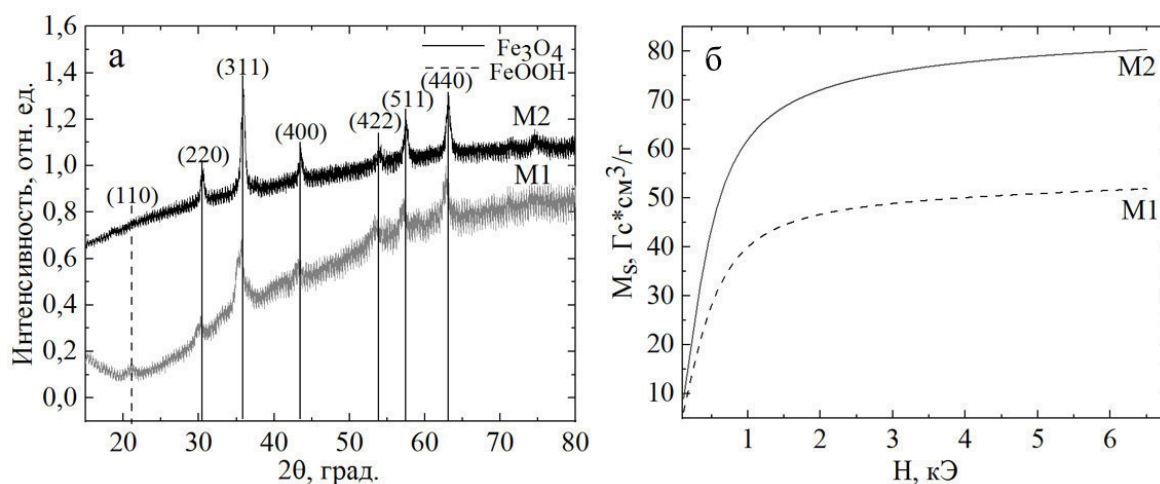


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и результаты намагниченности МНЧ (б), синтезированных на воздухе (М1) и в азоте (М2)

На рис. 1а показано, что образцы демонстрируют рефлексы при  $2\theta = 30,35^\circ, 35,63^\circ, 43,49^\circ, 53,56^\circ, 57,12^\circ$  и  $62,81^\circ$ , соответствующие кристаллическим плоскостям  $d_{hkl}$  магнетита (220), (311), (400), (422), (511) и (440), соответственно. Эти результаты хорошо согласуются со стандартными значениями рентгенограммы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (карточка PDF 01-080-6403). Однако в образце М1 присутствует рефлекс, соответствующий фазе гетита (FeOOH) при  $2\theta = 21,22^\circ$  [5]. Количественный фазовый анализ показал: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – 64,8% и FeOOH – 35,2%. Напротив, образец, полученный в атмосфере азота (М2), является

чистым по фазовому составу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Эти результаты показывают влияние атмосферы на фазовый состав МНЧ. В МНЧ, синтезированных на воздухе, когда концентрация исходных реагентов  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  меньше 2, процесс окисления до гидроксида/оксигидроксида железа происходит за счет содержания избыточных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [6]. Однако, этих условий достаточно для получения чистого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в азоте [7].

На рис. 16 показано, что МНЧ, полученные в атмосфере азота, имеют более высокие значения намагниченности насыщения ( $M_2 = 80,27 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ ), что немного ниже, чем в случае объемного материала ( $90 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ ). Это может быть связано с увеличением поверхностных эффектов при уменьшении размера частиц [8]. Образец, синтезированный на воздухе, имеет меньшую намагниченность ( $M_1 = 51,9 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ ), что объясняется наличием примесной немагнитной фазы  $\text{FeOOH}$ .

**Закключение.** Методом совместного осаждения при изменении условий реакционной среды были синтезированы образцы МНЧ. Результаты рентгенофазового анализа показали, что при синтезе МНЧ на воздухе присутствующие избыточные ионы  $\text{Fe}^{2+}$  приводят к окислению материала и образованию фазы гетита. В результате исследования намагниченности установлено, что присутствие примесной немагнитной фазы способствует ухудшению магнитных свойств частиц магнетита.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе научному сотруднику НИЦ «ФМКМ» ТПУ Мухортовой Ю.Р., старшему научному сотруднику к.ф.-м.н. Сурменевой М.А. и научному сотруднику Сыртанову М.С. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-63-47096).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim-Ngan N.T.H., Soszka W. The Verwey transition of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  surface studied by ion scattering spectroscopy // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1999. – V. 202., №. 2-3. – P. 327-334.
2. Shieh D.B. et al. Aqueous dispersions of magnetite nanoparticles with  $\text{NH}_3^+$  surfaces for magnetic manipulations of biomolecules and MRI contrast agents // Biomaterials. – 2005. – V. 26., №. 34. – P. 7183-7191.
3. Sajjad, S., et al.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanorods r-GO sheets nanocomposite visible photo catalyst // Materials Research Express. – 2019. – V. 6(6). – P. 065013.
4. Kreslin V.Y., Naiden E.P. Automatic complex for a study of the characteristics of hard magnetic materials // Instruments and Experimental Techniques. – 2002. – V. 45., №. 1. – P. 55-57.
5. Chen, Y., Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V.553. – P. 194-198.
6. Laurent, S., et al., Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // Chemical reviews. – 2008. – V. 108(6). – P. 2064-2110.
7. Martínez-Mera, I., et al., Synthesis of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles without surfactants at room temperature // Materials Letters. – 2007. – V. 61(23-24). – P. 4447-4451.
8. Vega-Chacón, J., et al., Influence of synthesis experimental parameters on the formation of magnetite nanoparticles prepared by polyol method // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. – 2016. – V. 7(1). – P. 015014.



УДК 537.868:536.2

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ НА ТЕМПЕРАТУРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В  
СЛОЕ ВЕЩЕСТВА ПРИ ТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ СВЧ-ПОЛЯ**

П.П. Смыгалина

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Г.Е. Дунаевский  
Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050  
E-mail: psmygalina@gmail.com

**INFLUENCE OF BOUNDARY CONDITIONS ON TEMPERATURE DISTRIBUTION IN MEDIUM  
WITH MICROWAVE HEATING**

P.P. Smygalina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.E. Dunaevskiy  
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050  
E-mail: psmygalina@gmail.com

**Abstract.** *In the present study is performed a one-dimensional simulation of microwave heating of a medium that has physical properties of human muscle tissue. During the simulation, such parameters as the layer thickness and the boundary conditions varied. Based on the simulation results, the influence of these factors is estimated.*

**Введение.** В современной физиологии важным является направление, связанное с экспериментальным и теоретическим исследованием процессов теплообмена как в организме в целом, так и в отдельных органах и тканях человека. Одной из причин, обуславливающих актуальность данного направления, является проблема лечения холодовых травм – отморожений конечностей. Перспективным направлением в лечении отморожений является прогрев конечности проникающим в глубину тканей СВЧ-излучением. Однако из-за сильного затухания электромагнитной волны в биологических тканях поверхностные ткани нагреваются значительно сильнее, чем внутренние [1, 2]. Поэтому представляет интерес моделирование процесса нагрева с течением времени для того, чтобы более эффективно, а главное – без вреда для пациента, проводить процедуру СВЧ терапии при холодовой травме.

**Экспериментальная часть.** Для проведения моделирования была использована САПР MATHCAD 15. В ходе экспериментальной части рассмотрена задача теплопередачи между внешней средой и слоем материала толщины  $Z$ , имитирующего по своим характеристикам мышечную ткань, под воздействием внешнего нагревающего СВЧ-поля. При рассмотрении задачи было использовано два типа граничных условий: первого рода и третьего рода. В первом случае задача описывается уравнением (1) и моделирует ситуацию, когда обогреваемый объект окружен средой, поддерживаемой при постоянной температуре, например, интенсивно обдувается теплым воздухом. Второй случай, описываемый уравнением (2), соответствует ситуации, когда между окружающей средой и обогреваемым объектом существует свободная конвекция.

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= D * \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{C\rho} q_{\text{СВЧ}}(z) \\ t = 0 : T(z, 0) &= T_0; \\ z = 0 : T(0, t) &= T_{\text{вн}}, \\ z = Z : T(Z, t) &= T_{\text{вн}} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= D * \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{C\rho} q_{\text{СВЧ}}(z) \\ t = 0 : T(z, 0) &= T_0; \\ z = 0 : T_z(0, t) &= \frac{h}{k} (T(0, t) - T_{\text{вн}}), \\ z = Z : T_z(Z, t) &= \frac{h}{k} (T(Z, t) - T_{\text{вн}}) \end{aligned} \quad (2)$$

Величина поглощаемой мощности СВЧ-поля  $q_{\text{СВЧ}}$  выражается следующим образом:

$$q_{\text{свч}}(z) = \frac{1}{2} \sigma * E_0^2 \left( e^{-\frac{2z}{\delta}} + e^{-\frac{2(z-Z)}{\delta}} \right)$$

В приведенных выше уравнениях  $D = \frac{k}{C\rho}$  – коэффициент температуропроводности,  $h$  – коэффициент теплоотдачи, характеризующий интенсивность теплоотдачи при известном значении разности температур. В качестве внешней среды в рассматриваемых задачах выбран воздух, коэффициент теплоотдачи  $h$  выбран равным  $25 \text{ Вт/м}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ .

Для описания процесса теплопередачи существенны такие параметры как плотность  $\rho$ , теплоемкость  $C$  и теплопроводность  $k$  материала. Построение производилось для следующих значений данных параметров нагреваемого слоя:  $C = 3500 \text{ Дж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)}$ ;  $\rho = 1041 \text{ кг/м}^3$ ;  $k = 0,49 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$  [3, 4]. Для описания процесса поглощения мощности электромагнитной волны в моделируемом слое необходимо также задать электрофизические параметры данного слоя: диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ , удельную проводимость  $\sigma$  и толщину скин-слоя  $\delta$ . В приведенной модели выбраны следующие значения этих параметров:  $\epsilon = 47$ ,  $\sigma = 2,21 \text{ См/м}$ ,  $\delta = 1,7 \text{ см}$  [5]. Значения приведены для частоты СВЧ-поля  $2450 \text{ МГц}$ , (эта частота используется в моделировании), и напряженности поля у поверхности  $E_0 = 330 \text{ В/м}$ .

Моделирование одномерное, высота и ширина слоя полагаются единичными, а толщина  $Z$  равна  $10 \text{ см}$  при моделировании объемной части конечности, и  $2 \text{ см}$  – для критических зон (ладонь, пальцы).

**Результаты.** Результаты моделирования представлены на рисунках 1 и 2 для толщины слоя  $10 \text{ см}$  и  $2 \text{ см}$  соответственно. Рисунки слева являются результатом решения уравнения (1), а рисунки справа являются результатом решения уравнения (2). И в первом, и во втором случаях представлены результаты для сеансов нагрева длительностью от пяти минут ( $t = 300 \text{ с}$ ) до одного часа ( $t = 3600 \text{ с}$ ).

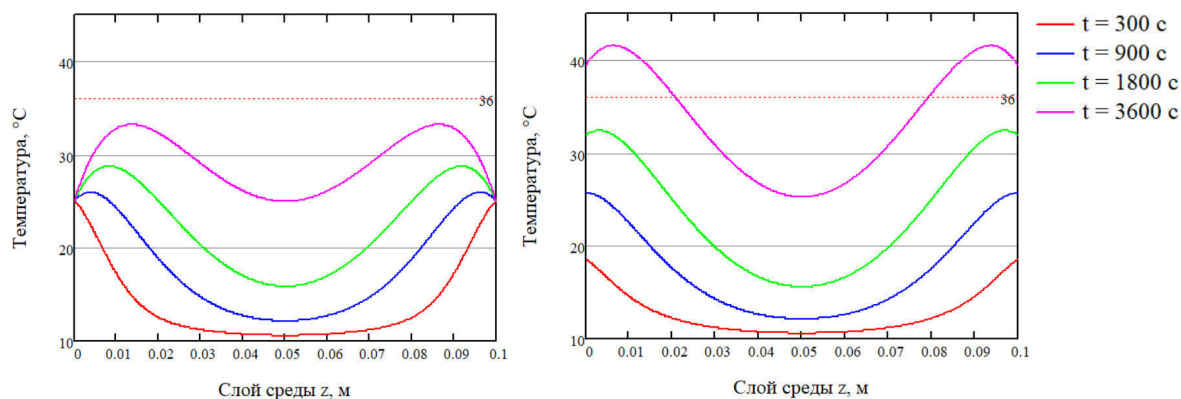


Рис. 1. Распределение температур в слое  $Z = 10 \text{ см}$  при условии постоянства температуры внешней среды (слева) и при условии теплопередачи с внешней средой (справа)

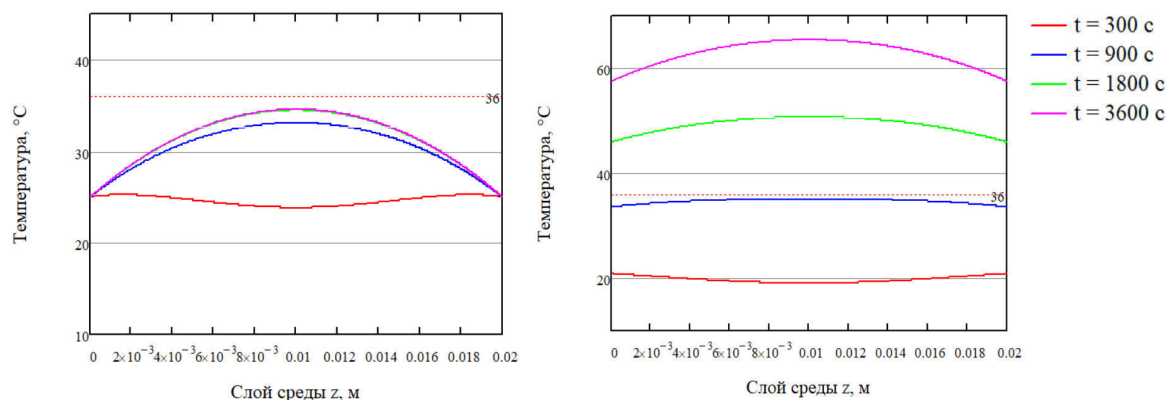


Рис. 2. Распределение температур в слое  $Z = 2$  см при условии постоянства температуры внешней среды (слева) и при условии теплопередачи с внешней средой (справа)

**Закключение.** Анализ приведенных температурных профилей позволяет сделать вывод, что обдув теплым воздухом поверхности нагреваемого объекта при проведении сеанса СВЧ-отогрева позволяет избежать перегрева не только приповерхностных областей, но и критических зон. Однако, такое решение имеет свой недостаток: единственный параметр, который возможно динамично измерять при отогреве конечности человека, это температура на поверхности, а в случае поддержания температуры границы раздела сред постоянной становится невозможным предсказать тепловое распределение внутри конечности по ее температуре на поверхности [6].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Турыгин С.В., Яцкевич В.А. Распределение температуры в тканях тела человека при лечебном СВЧ-нагреве // Электроника и микроэлектроника СВЧ: Сборник статей V Всероссийской конференции в 2 томах. – СПб, 2016. – Т. 1. – С. 292-296.
2. Dunaevskii G.E., Nechaev A.N., Badin A.V., Teterina D.D. Distribution of temperature along the phantom of the human leg under the influence of microwave radiation // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1499. – P. 012021.
3. Боголюбов В.М., Пономаренко Г.Н. Общая физиотерапия. – СПб: Издательский отдел СЛП, 1997. – 476 с.
4. Биофизические характеристики тканей человека: справочник/ В.А. Березовский, Н.Н. Колотков, П.Г. Костюк. – Киев: Наукова думка, 1990. – 224с.
5. Nechaev A.V., Perveev I.A., Smygalina P.P., Dunaevskiy G.E. Monitoring of the process of microwave heating of frostbite by the IR sensor in the beyond-limit waveguide // Fourth International Conference on Terahertz and Microwave Radiation: Generation, Detection, and Applications, 2020, – V. 11582. –P. 115820R.
6. Пат. RU 196196 U1 Устройство для лечения отморожений конечностей / В.Б. Антипов, Г.Е. Дунаевский, Е.В. Гаврилин // Заявлено 24.12.2019; Опубл. 19.02.2020, Бюл. № 5. – 8 с.

УДК 669.35:539.25

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СУБСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ  
Ni, Cu-12at%Al И Ni<sub>3</sub>Ge С ОСЬЮ СЖАТИЯ [001] ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**А.Н. Соловьёв, Ю.В. Соловьёва

Научный руководитель: д.ф.-м.н. В.А. Старенченко

Томский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [tsk\\_san@mail.ru](mailto:tsk_san@mail.ru)**COMPARATIVE STUDY OF DISLOCATION SUBSTRUCTURES TRANSFORMATIONS IN PURE  
Ni, Cu-12at%Al AND Ni<sub>3</sub>Ge SINGLE CRYSTALS WITH [001] DEFORMATION AXIS AT 293K**A. N. Solov'ev, Yu. V. Solov'eva,

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V. A. Starenchenko

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, pl. Solyanaya., 2, 634003

E-mail: [tsk\\_san@mail.ru](mailto:tsk_san@mail.ru)

**Abstract.** *A comparative analysis of the mechanical properties and evolution of dislocation substructures formed in the process of plastic deformation of pure Ni single crystals, which have high dislocation mobility, Cu-12at% Al single crystals with an average mobility of dislocations and single crystals of the Ni<sub>3</sub>Ge intermetallic compound with a low mobility of superdislocations. It has been found that the mobility of dislocations has a significant effect on the mechanical properties and evolution of substructures during deformation. The high mobility of dislocations facilitates substructural transformations that occur during deformation.*

**Введение.** Целью настоящего исследования является установление различий между закономерностями формирования и эволюции субструктур деформации, формирующихся в ГЦК-монокристаллах с существенно разной подвижностью и строением индивидуального носителя пластической деформации – дислокации. В качестве объектов исследования выбраны монокристаллы чистого Ni (никеля), которые обладают высокой подвижностью дислокаций, связанной с высокой энергией дефекта упаковки (ДУ) (Ni:  $\gamma_{\text{ДУ}}=120\text{--}290$  мДж/м<sup>2</sup>) и слабым расщеплением дислокации Шокли, монокристаллы твердого раствора Cu-12at%Al с низким значением ДУ (Cu-12at%Al:  $\gamma_{\text{ДУ}}=6\text{--}12$  мДж/м<sup>2</sup>), а также монокристаллы интерметаллида, упорядоченного по типу L1<sub>2</sub> – Ni<sub>3</sub>Ge. Дислокации (сверхдислокации) в Ni<sub>3</sub>Ge двигаются группами, разделенными полосой антифазной границы. Подвижность сверхдислокаций существенно снижена, по сравнению с дислокациями в чистых металлах и твердых растворах, вследствие механизмов самоблокировки: формирования винтовых дислокационных барьеров Кира-Вильсдорфа и краевых барьеров диффузионного типа. Монокристаллы Ni, Cu-12at.%Al и Ni<sub>3</sub>Ge с осью сжатия [001] деформировались при комнатной температуре в идентичных условиях, что позволяет нам провести сравнительный анализ субструктурных превращений, происходящих в них в процессе деформации.

**Экспериментальная часть.** Материал для исследования представляет собой монокристаллы Cu-12%Al, Ni и интерметаллида Ni<sub>3</sub>Ge, выращенные методом Бриджмена. Образцы изготовлены

электроискровой резкой. Они были вырезаны размером  $4 \times 4 \times 8 \text{ мм}^3$ ,  $6 \times 6 \times 12 \text{ мм}^3$  и  $3 \times 3 \times 6 \text{ мм}^3$  вдоль оси [100] соответственно. Пластическую деформацию проводили при температуре  $T=293 \text{ К}$  на испытательной машине типа «Инстрон» одноосным сжатием со скоростью  $3 \times 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ . Для изучения дислокационной структуры на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100АК из деформированных монокристаллов Ni,  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  и  $\text{Cu-12\%Al}$  изготовлены тонкие фольги.

**Результаты.** На Рис.1, представлены диаграммы субструктур исследованных монокристаллов. Диаграммы построены по следующему принципу. При заданной плотности дислокаций по вертикальной оси откладывается доля наблюдаемой первой по деформации субструктуры, над ней доля следующей по деформации субструктуры и т.д., так, что сумма долей оказывается равной единице или в процентах 100%. Такие диаграммы наглядно показывают распределение субструктур в зависимости от плотности дислокаций.

Исследуемые монокристаллы существенно различаются подвижностью дислокаций. Соответственно этому наблюдаются существенные различия в диаграммах субструктур. Наиболее интенсивно протекают субструктурные превращения в монокристаллах Ni. Наблюдается последовательность превращений от однородных структур случайно распределённых дислокаций к структурам с неоднородными распределениями дислокаций, которые в конечном итоге превращаются в разориентированные структуры, которые могут формировать микрокристаллическую структуру [1, 2]. Остановимся подробнее на анализе диаграммы Ni (рис 1, а). Дислокационная структура недеформированных монокристаллов содержит

случайно распределённые дислокации с плотностью около  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . Однако, уже при небольших степенях деформации, когда плотность дислокаций достигает  $(2-3) \cdot 10^8 \text{ м}^{-2}$ , формируется ячеистая дислокационная структура, которая становится подавляющим элементом субструктуры, на 100% заполняя сформированную к этой плотности дислокаций деформационную среду. Дальнейшее, почти на порядок, увеличение плотности дислокаций происходит на фоне ячеистой субструктуры. Следует отметить, что

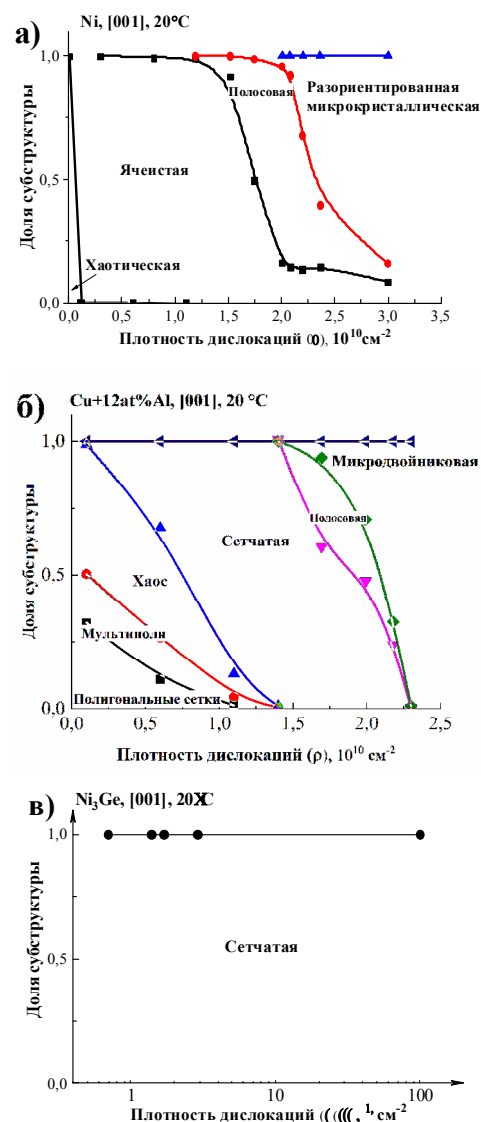


Рис.1. Зависимость долей субструктур деформации монокристаллов чистого Ni (а), монокристаллов твердого раствора Cu-12%Al (б), монокристаллов сплава  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  (в) с ориентировкой оси сжатия [001] от средней скалярной плотности дислокаций

ячеистая структура содержит как неразориентированные ячейки, так и ячейки разориентированные на  $0,5-0,7^\circ$  доля которых возрастает с ростом плотности дислокаций. Именно в областях скопления разориентированных ячеек возникают первые полосовые структуры. Первые полосовые структуры возникают при плотности дислокаций  $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , которые почти полностью (на 85–90%) заполняют кристалл при достижении плотности дислокаций  $(2-2,7) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Дальнейшее увеличение плотности дислокаций приводит к формированию разориентированных фрагментов-микрокристаллов, которые к плотностям дислокаций  $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  становятся подавляющим элементом структуры.

Радикально иная диаграмма развития субструктур наблюдается в случае деформации монокристаллов Cu-12at%Al (рис.1, б). Подавляющим элементом субструктуры в этом случае является дислокационная однородная структура, не содержащая разориентаций, в которой можно выделить в качестве элементов полигональные сетки, мультиполи, хаотические структуры, дислокационные сетки. Такая дислокационная структура с однородным распределением дислокаций наблюдается до плотностей дислокаций  $(1,5-1,7) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , превышение которой сопровождается формированием полосовой субструктуры одновременно с микродвойниковой субструктурой. При этом полосовая субструктура возникает на фоне однородной дислокационной и наблюдается в небольшом интервале интервале плотностей дислокаций, поскольку вытесняется микродвойниковой субструктурой. В целом, возникающие в Cu-12at%Al субструктуры значительно более однородны по сравнению со структурами, формирующимися в чистом Ni.

Картина эволюции дислокационной структуры в процессе деформации для монокристаллов интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  (рис.1, в), обладающего высокой энергией антифазной границы существенно отличается от описанных выше. В этом случае, вообще не наблюдаются субструктурные превращения вплоть до степеней деформации, соответствующих разрушению. Дислокационная структура, формирующаяся на разных стадиях деформации, как и сформировавшаяся к моменту разрушения кристалла при 293 К, оказывается однородной сетчатой с развитыми двумя-тремя системами прямолинейных дислокаций, залегающих вдоль направлений типа  $\langle 110 \rangle$  (барьеры Кира-Вильсдорфа). Несмотря на то, что формально на кривой течения можно выделить участки, различающиеся значением коэффициента деформационного упрочнения, стадийности пластического течения у монокристаллов  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  не обнаруживается, поскольку сохраняется единая субструктура – сетчатая однородная. Изменение формы кривой течения, в этом случае, определяется интенсивностью накопления дислокационной плотности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев А.Н., Старенченко С.В., Соловьева Ю.В. Эволюция дислокационной субструктуры в монокристаллах никеля и механизмы деформации // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60., № 4. – С. 73-78.
2. Соловьёв А.Н., Старенченко С.В., Соловьёва Ю.В., Старенченко В.А., Пилюгин В.П. Формирование дислокационных субструктур в процессе деформации монокристаллов сплава  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  и чистого Ni // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2020. –Т. 17., № 3. – С. 343-349.



УДК: 54-19+620.199+539.422.2

# ЭЛЕКТРОННО-ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Ni}_3\text{Ge}$ И $\text{Ni}_3\text{Al}$ ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ В НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА

А.Н. Соловьёв<sup>1</sup>, Т.П. Толмачев<sup>2</sup>

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Ю.В. Соловьева

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, Томск, пл. Соляная, 2, 634003,

<sup>2</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,

Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18, 620108

E-mail: [tsk\\_san@mail.ru](mailto:tsk_san@mail.ru)

## FRACTOGRAPHIC STUDY OF $\text{Ni}_3\text{Ge}$ AND $\text{Ni}_3\text{Al}$ SINGLE CRYSTALS AFTER DEFORMATION IN BRIDGMAN ANVILS

A. N. Solov'ev<sup>1</sup>, T.P. Tolmachev<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu. V. Solov'eva

<sup>1</sup>Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, pl. Solyanaya., 2, 634003

<sup>2</sup>M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia,

Yekaterinburg, ul. Sofiy Kovalevskoy, 18

E-mail: [tsk\\_san@mail.ru](mailto:tsk_san@mail.ru)

**Abstract.** The plastic properties of the  $L1_2$  single crystalline intermetallics with the significant temperature anomaly of the mechanical characteristics have been considered. A fractographic study of  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  and  $\text{Ni}_3\text{Al}$  single crystals after deformation in Bridgman anvils has been carried out. The fracture surfaces of specimens destroyed at room temperature in a bending scheme after high pressure torsion have been studied. It has been shown that the significant differences in the energy of the APB (antiphase boundary) of the alloys affect to the fracture mechanisms and determine the features of fracture surfaces.

**Введение.** Рассматриваются пластические свойства монокристаллов интерметаллидов со сверхструктурой  $L1_2$ , обладающих значительной температурной аномалией механических характеристик. В качестве объектов исследования выбраны монокристаллы двух сплавов ( $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{Ni}_3\text{Ge}$ ), имеющие различные энергии антифазных границ (АФГ): для  $\text{Ni}_3\text{Ge}$   $\zeta_{(111)}=200\div270$  мДж/м<sup>2</sup>, для  $\text{Ni}_3\text{Al}$   $\zeta_{(111)}=110\div180$  мДж/м<sup>2</sup>. Данные различия энергий плоских дефектов кристаллов оказывают влияние на структуру и подвижность сверхдислокаций, что проявляется в механических свойствах рассматриваемых кристаллов. Как показано на рис.1., у монокристаллов  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  с ориентировкой оси деформации  $[001]$ , температурная аномалия предела

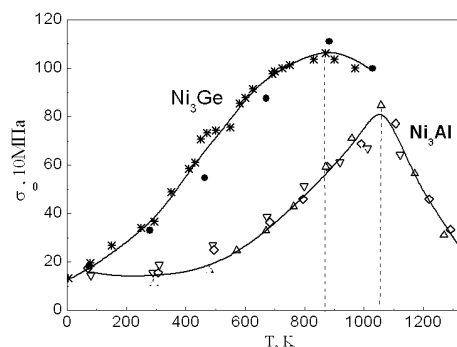


Рис. 1. Сравнение температурных зависимостей предела текучести монокристаллов сплавов  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  и  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ориентации  $[0 0 1]$  по данным разных авторов [1]

текучести сильнее выражена, по сравнению с хорошо изученным сплавом  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Напряжение на пике температурной зависимости предела текучести монокристаллов  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  выше, чем у монокристаллов  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . В настоящей работе исследуются различия в пластическом поведении монокристаллов  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  при интенсивной пластической деформации (ИПД). Целью работы является электронно-фрактографическое исследование монокристаллов данных сплавов после интенсивной пластической деформации в наковальнях Бриджмена.

**Экспериментальная часть.** Монокристаллические образцы  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  и  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в форме квадратных пластин  $3,0 \times 3,0 \times 0,3 \text{ мм}^3$  с ориентировкой плоскости образца  $[001]$  деформировались на твердосплавных вращаемых наковальнях Бриджмена (БК-6, твердость  $\text{HRC}=92$ ) при температуре 293K сначала осадкой до толщины  $h \approx 0,15\text{--}0,25 \text{ мм}$  и затем, по достижении давления  $P \approx 8 \text{ ГПа}$ , кручением со скоростью  $\omega = 0,3 \text{ об./мин}$  до степени деформации, соответствующей трем оборотам наковален ( $n = 3$ ). Для исследования процессов разрушения монокристаллов  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  и  $\text{Ni}_3\text{Al}$  со сверхструктурой  $\text{L}_{12}$  в исходном и деформированном состояниях, методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе QUANTA-200 изучались поверхности изломов образцов, разрушенных при комнатной температуре в схеме на изгиб после деформации сдвигом под давлением.

**Результаты.** Проведен сравнительный анализ микрорельефа поверхностей излома монокристаллов  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  и  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , имеющих одинаковую ориентировку плоскости образца  $[001]$ , в исходном состоянии и после идентичных условий деформации: проведено кручение под высоким давлением до трех оборотов. Основное отличие в разрушении двух изоструктурных интерметаллидов заключается в том, что монокристаллы  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  являются более хрупкими. Наблюдаются картины (рис.2), характерные для хрупкого разрушения, отсутствуют области вязкого разрушения. Наблюдается разрушение сколом по плоскостям спайности. На поверхностях скола хорошо заметен ручьи́стый узор. Развитие основной трещины сопровождается возникновением множества микротрещин, не завершивших свое развитие. Края сколов имеют вид множественных ступенек с почти идеально прямолинейными краями. В случае разрушения недеформированного исходного монокристалла интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (рис.2) также наблюдается кристаллографический характер разрушения по плоскостям спайности, однако имеются признаки вязкого разрушения: гребни отрыва, неровная поверхность скола, неровные края ступенек, отсутствует ручьи́стый узор.

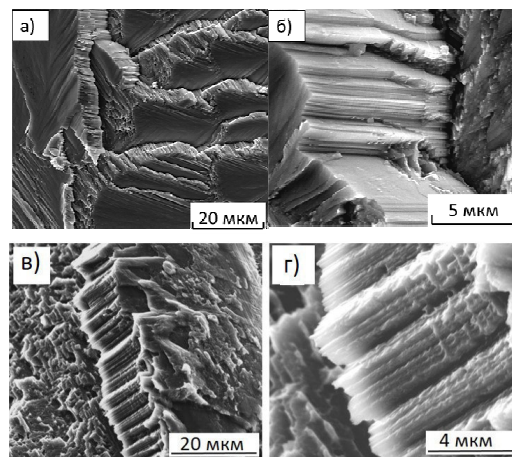
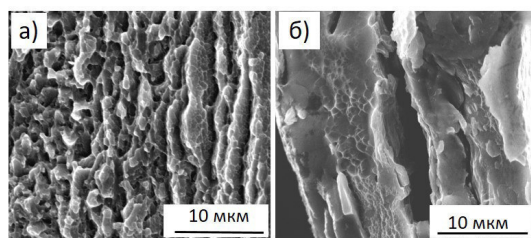


Рис. 2. Микрорельеф поверхности излома образцов монокристаллов  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  (а, б) и  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (в, г) в исходном состоянии, разрушенных в схеме на изгиб при комнатной температуре

После деформации монокристаллов  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  и  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , соответствующей трем оборотам наковален, разрушение протекает по вязкому типу, но имеются также и существенные различия (рис. 3 а). Монокристалл  $\text{Ni}_3\text{Al}$  деформируется более неоднородно, почти в три раза изменяется толщина образца от центра кристалла к краям (в центре 70 мкм, на середине радиуса 20 мкм).

Наблюдается расслоение материала. Обнаруживается полость шириной несколько микрон параллельно поверхности деформированного образца. Толщина образца  $Ni_3Ge$  мало изменяется от центра к краям (70 мкм). Вязкий излом образца  $Ni_3Ge$  однородно фрагментирован и, по всей-видимости, отражает субмикроструктурную зеренную структуру. Излом образца  $Ni_3Al$  в основном гладкий, ближе к середине наблюдаются чашечная фрагментированная структура излома (рис.3, б).



*Рис. 3. Микрорельеф поверхности изломов монокристаллов  $Ni_3Ge$  (а) и  $Ni_3Al$  (б), разрушенных в схеме на изгиб при комнатной температуре (после ИПД кручением под давлением 8 ГПа при  $T=293K$   $n=3$ ) на расстоянии от центра образца  $0,5R$  ( $R$ -радиус образца)*

**Выводы.** Показано, что при одинаковых условиях разрушения деформированных и недеформированных монокристаллов  $Ni_3Ge$  и  $Ni_3Al$  в схеме на изгиб при комнатной температуре, наблюдаются как схожие черты, так и различия картин наблюдаемых изломов. Монокристаллы  $Ni_3Ge$  проявляют склонность к хрупкому разрушению до глубоких степеней деформации, что показано как при деформации в опытах по одноосному сжатию [2], так и при разрушении образцов после ИПД кручением под высоким давлением [3]. Хрупко-вязкий переход происходит для монокристаллов  $Ni_3Ge$  после деформации кручением под высоким давлением равной трем оборотам наковален [3]. В противоположность этому, у монокристаллов  $Ni_3Al$  наблюдается смешанный (хрупко-вязкий) вид излома уже при разрушении недеформированного образца. Вязкая составляющая излома увеличивается с увеличением степени деформации. Интенсивная пластическая деформация монокристаллов  $Ni_3Al$  протекает более неоднородно. В работе показано, что наблюдаемые различия типов изломов монокристаллов  $Ni_3Ge$  и  $Ni_3Al$  связаны с разницей значений энергий антифазных границ, которые определяют механизмы разрушения и типы изломов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004). Эксперименты по деформации монокристаллов в камере Бриджмена проводились в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема «Давление», № AAAA-A18-118020190104-3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьева Ю.В. Закономерности и природа термического и деформационного упрочнения монокристаллов сплавов со сверхструктурой  $L1_2$  при различных видах термосилового воздействия: Автореф. Дис. ... док Физ.-мат. наук. – Томск, 2010 – 525 с.
2. Соловьева Ю.В., Соловьев А.Н., Старенченко С.В., Старенченко В.А. Разрушение монокристаллов и локальное изменение дальнего порядка в процессе механических испытаний интерметаллида  $Ni_3Ge$  // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60. № 4. – С. 27-33.
3. Соловьева Ю.В., Пилюгин В.П., Старенченко В.А и др. Разрушение монокристаллов  $Ni_3Ge$  после деформации в камере Бриджмена под высоким давлением // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21. № 3. – С. 1320-1324.

УДК 620.186

**ФРИКЦИОННАЯ ПЕРЕМЕШИВАЮЩАЯ ОБРАБОТКА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО  
СПЛАВА АМГ6БМ ИНСТРУМЕНТОМ С РАЗЛИЧНОЙ КОНФИГУРАЦИЕЙ ПИНА**А.В. Судариков<sup>1</sup>, А.Р. Добровольский<sup>1</sup>, Д.В. Индоиту<sup>1</sup>Научный руководитель: к.т.н. А.В. Чумаевский<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)**FRICITION STIR PROCESSING OF ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOY BY TOOLS WITH  
DIFFERENT PIN CONFIGURATIONS**A.V. Sudarikov<sup>1</sup>, A.R. Dobrovolskii<sup>1</sup>, D.V. Indoitu<sup>1</sup>Scientific Supervisor: Dr. A.V. Chumaevskii<sup>2</sup><sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050<sup>2</sup>Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055

E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)

**Abstract.** *The paper investigates the features of the friction stir treatment process of aluminum-magnesium alloy using tools with a screw pin and with a square section pin. The conducted studies show that during the machining process with a tool with a square cross-section pins it is possible to form instabilities during treatment, leading to non-uniform longitudinal movement of the tool and formation of defects. One mechanism for this phenomenon could be contamination of the surface of the aluminum-magnesium alloy treating tool after working on aluminum-silicon alloys, resulting in unstable adhesion contact. This effect is less noticeable for treating by tool with a cylindrical pin.*

**Введение.** Использование фрикционной перемешивающей обработки для упрочнения деталей машин и механизмов из алюминиевых, медных и других сплавов является на настоящее время актуальным с точки зрения получения в поверхностных слоях износо- и коррозионностойких покрытий. Механизм влияния на структуру фрикционной перемешивающей обработки аналогичен механизму сварки трением с перемешиванием и основан на эффекте адгезионного трения [1-3]. Потенциально данный вид обработки имеет широкие перспективы для формирования износостойких поверхностных структур и получения легких деталей триботехнического назначения. Для обработки металлов и сплавов применяется инструмент с различной конфигурацией пина, плеч и из различного материала. При этом, как показывает ряд проведенных работ, влияние конфигурации инструмента на процесс фрикционной перемешивающей обработки и формируемую структуру зоны перемешивания может быть достаточно сложным и обуславливаться достаточно тонкими особенностями. Целью настоящей работы является

исследование закономерностей фрикционной перемешивающей обработки алюминиево-магниевого сплава АМг6БМ путем обработки инструментом с различной конфигурацией пина.

**Экспериментальная часть.** Образцы получены методом фрикционной перемешивающей обработки инструментом с пином квадратного сечения и инструментом с винтовым пином на экспериментальном оборудовании в Институте физики прочности и материаловедения. Обработку проводили при скорости вращения инструмента от 500 об/мин и скорости подачи 90 мм/мин. Сила прижима инструмента к материалу заготовки составляла до 1350 кг. Обработку осуществляли от одного - до четырех проходов инструментом по одной и той-же области. Управление положением инструмента по вертикальной оси при обработке осуществлялось по нежёсткой схеме с поддержанием нагрузки. В цикл работ по фрикционной перемешивающей обработке входили также исследований параметров процесса для упрочнения алюминиево-кремниевых сплавов. По этой причине часть образцов получена инструментом с поверхностью, загрязненной алюминиево-кремниевым сплавом. Структурные исследования проводили методом оптической микроскопии (микроскоп Альтами MET1C).

**Результаты.** При обработке сплава АМг6БМ инструментом с различной конфигурацией пина после обработки тем-же инструментом образцов сплава АК12 параметры процесса обработки, подобранные ранее, не соответствовали формированию бездефектных обработанных структур (рис. 1, а). При этом, дефекты строения зоны обработки существенно различались. Для образцов, обработанных инструментом с пином квадратного сечения, характерно наличие неоднородностей строения, чередующихся каждые несколько слоёв (**a1-a5** и др. на рис.1, а). Для образцов, полученных инструментом с винтовым пином неоднородности строения зоны обработки не выражены, и основным формируемым дефектом являлось заглупление инструмента в процессе обработки при постоянной нагрузке (рис. 1, b).

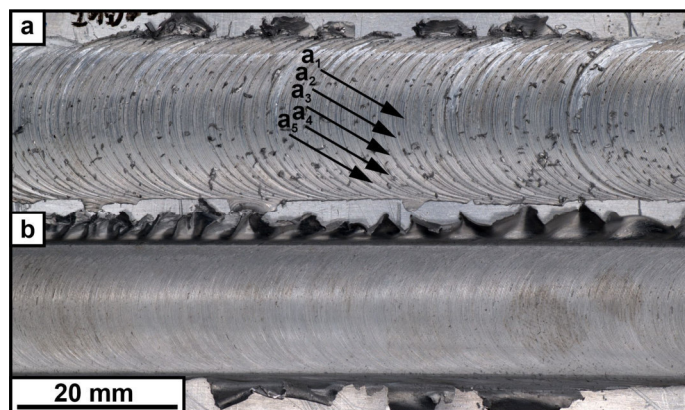


Рис. 1. Внешний вид поверхности зоны обработки инструментом с пином квадратной (а) и винтовой (b) формы

Обработка инструментом квадратного сечения с попыткой изменения параметров процесса получения образцов (усилие нормального давления в пределах 1050-1350 кг) не привело к ожидаемому результату (рис. 2). Неоднородности обработки образцов (**a1-a5** и др. на рис. 2) имеют регулярно повторяющееся строение и представлены материалом, выдавленным из зоны обработки таким образом, что процесс формирования образцов представляется имеющим помимо оси вращения инструмента - оси прецессии. Прецессирование, в свою очередь, указывает на нестабильность формирования и разрушения адгезионных связей инструмента и материала в процессе обработки, что при учете нежесткой схемы



управления координатой инструмента по вертикальной оси вполне ожидаемо. Предположительно такой эффект связан с наличием на поверхности инструмента налипшего материала алюминиево-кремниевого сплава АК12, что приводит к разрушению адгезионных связей между сплавом АМг6БМ и инструментом и приводит к проявлению неоднородностей процесса обработки, что, в свою очередь, частично подтверждается снижением дефектности строения при обработке после частичного истирания с поверхности инструмента сплава АК12 (а1-а5 на рис. 3).

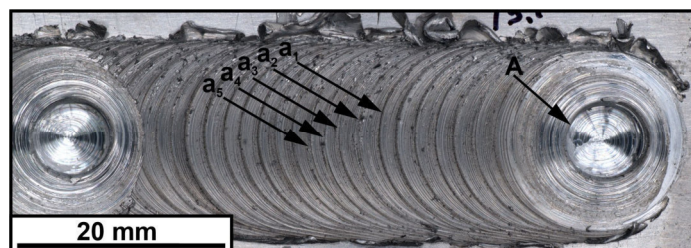


Рис. 2. Строеие зоны перемешивания образцов после обработки инструментом с пином квадратного сечения

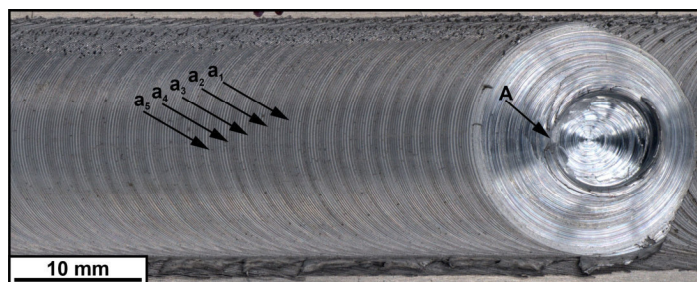


Рис. 3. Строеие зоны перемешивания образцов после обработки инструментом с пином квадратного сечения

**Заключение.** Проведенные исследования показывают, что влияние формы пина инструмента на процесс обработки может сказываться в различной устойчивости инструмента к наличию на поверхности загрязнений от обработки других алюминиевых сплавов. В то время, как инструмент с пином квадратной формы имеет тенденцию к проявлению нестабильностей движения при обработке с «прецессией» оси вращения, инструмент с винтовым пином проявляет склонность к повышенному образованию грата и заглублению в материал.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma, Z.Y. Friction stir processing technology: A review // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2008. – V. 39 A (3). – P. 642-658.
2. Padhy, G.K., Wu, C.S., Gao, S. Friction stir based welding and processing technologies - processes, parameters, microstructures and applications: A review // Journal of Materials Science and Technology. – 2018. – V. 34 (1). – P. 1-38.
3. Zykova, A.P., Tarasov, S.Y., Chumaeveskiy, A.V., Kolubaev, E.A. A review of friction stir processing of structural metallic materials: Process, properties, and methods // Metals. – 2020. V. 10 (6). – P. 1-35.



УДК 538.91:548.4

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕЛИЯ С ВАКАНСИЕЙ В АЛЬФА-ЦИРКОНИИ:  
РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Д.В. Терентьева, Л.А. Святкин

Научный руководитель: к.т.н., Р.С. Лаптев

Национальный исследовательский Томский Политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [dvt17@tpu.ru](mailto:dvt17@tpu.ru)

**FEATURES OF THE INTERACTION OF HELIUM WITH A VACANCY IN ALPHA-  
ZIRCONIUM: FIRST PRINCIPLE CALCULATIONS**

D.V. Terentyeva, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: Ph.D., R.S. Laptev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [dvt17@tpu.ru](mailto:dvt17@tpu.ru)

**Abstract.** *The first-principle calculations have been performed to investigate the interaction of a helium atom with a vacancy in the  $\alpha$ -zirconium lattice at concentrations of helium atoms and vacancies of  $\sim 3$  and  $6$  at.%. Formation energy of vacancy and vacancy-helium complex were calculated for both defect concentrations. It is established that the vacancy center is a metastable position for helium atom in zirconium lattice. The presence of hybridized antibonding states between the helium atom and the nearest zirconium atoms was revealed.*

**Введение.** Цирконий используется в атомной энергетике в качестве конструкционных материалов ядерных реакторов. Нейтронное облучение ускоряет процессы деградации конструкционных материалов и приводит к значительному уменьшению срока их эксплуатации. Накопление дефектов вследствие  $(n, \alpha)$  и  $(n, p)$  реакций происходит в приповерхностном слое металлов. В результате этих реакций образуются газообразные примеси, что приводит к гелиевому охрупчиванию, радиационной ползучести, газовому набуханию материалов. Так как у материалов, находящихся под влиянием длительного облучения, изменяются его конструкционные свойства, существует необходимость в теоретическом исследовании влияния атома гелия на атомную и электронную структуры материала [1]. Целью данной работы является изучение особенностей взаимодействия атома гелия с вакансией в решетке  $\alpha$ -циркония при концентрациях атомов гелия и вакансий  $\sim 3$  и  $6$  ат. %.

**Метод и детали расчета.** В работе расчеты производились в рамках теории функционала электронной плотности методом проекционных присоединенных волн с обменно-корреляционный потенциалом GGA – PBE [2], выполненные в пакете программ ABINIT [3]. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы цирконий-гелий-вакансия. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее  $25 \text{ мэВ/\text{\AA}}$ . На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке  $k$ -точек  $5 \times 5 \times 3$  и  $5 \times 5 \times 5$  неприводимой части зоны Бриллюэна для концентраций атомов гелия и вакансий  $\sim 3$  и  $6$  ат. %, соответственно. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских

волн, составила 820 эВ. Расчетные суперячейки представляли собой блок элементарных ячеек ГПУ решетки циркония  $3 \times 3 \times 2$  и  $2 \times 2 \times 2$  для концентраций атомов гелия и вакансий  $\sim 3$  и 6 ат.%, соответственно (рис. 1). Для удобства обсуждения результатов атомы циркония на рисунках пронумерованы.

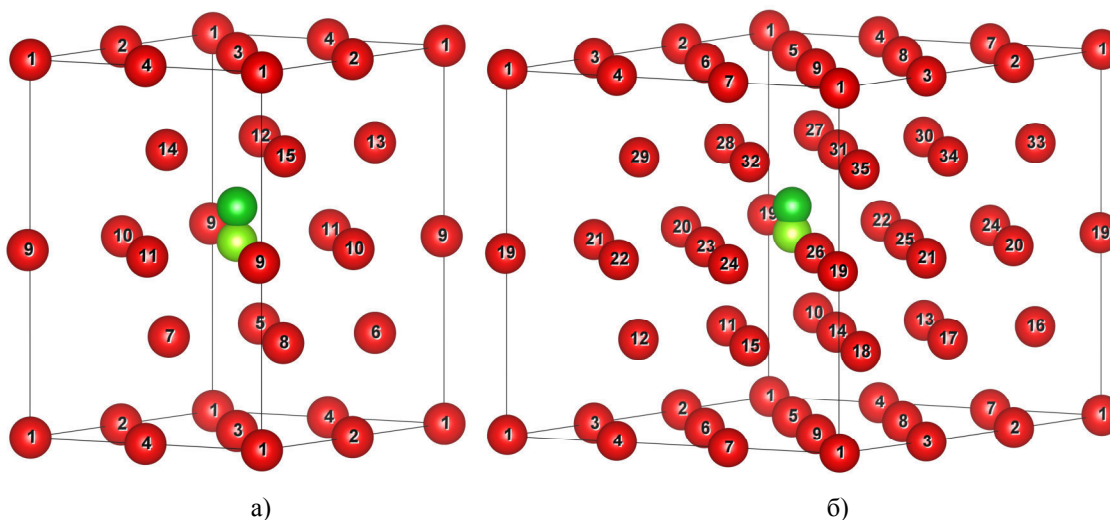


Рис. 1. а) Суперячейка, состоящая из 16 атомов циркония, б) суперячейка, состоящая из 36 атомов циркония. Ярко зеленым цветом показан атом, на месте которого создавалась вакансия, темно-зеленым – положение смещенного атома гелия из вакансии

**Результаты и обсуждение.** Для исследования влияния гелия и вакансии на энергетику их взаимодействия с цирконием были рассчитаны энергия внедрения атома гелия в решетку циркония:

$$E_i = E_{\text{He}} + E_{\text{Zr}} - E_{\text{Zr-He}}, \quad (1)$$

и энергия образования вакансии в решетке циркония:

$$E_f = E_{\text{Zr}} - \left( \frac{N-x}{N} E_{\text{Zr}} \right), \quad (2)$$

где  $E_{\text{He}}$  – полная энергия изолированного атома гелия,  $E_{\text{Zr}}$  – полная энергия  $N$  атомов чистого циркония,  $E_{\text{Zr-He}}$  – полная энергия системы цирконий-гелий,  $x/N$  – концентрация вакансий ( $x$  и  $N$  – количество вакансий и узлов решетки в расчетной ячейке, соответственно).

По данным формулам были рассчитаны энергии образования вакансии, которые составили около 2,1 эВ, что согласуется с результатами работы [4], а также энергии образования гелий-вакансионного комплекса. Последняя упомянутая энергия была рассчитана для обеих суперячеек для положений атома гелия в вакансии и над ней (см. рис. 1). Значения энергий образования гелий-вакансионного комплекса, при расположении гелия в вакансии, составили 1,248 эВ и 1,388 эВ для концентраций дефектов 3 и 6 ат.%, соответственно, соответственно. Для случая расположения атома гелия над вакансией, полученные значения энергий образования гелий-вакансионного комплекса составили 1,251 эВ и 1,305 эВ для концентраций дефектов 3 и 6 ат.%, соответственно.

В работе были построены плотности электронных состояний для чистого циркония, циркония с вакансией, а также для системы цирконий-гелий-вакансия (Zr-He-vac). Результаты расчетов представлены на рис. 2. Из анализа рис. 2 видно, что присутствие в решетке циркония вакансии очень слабо влияет на вид ПЭС. Установлено, что состояние атома гелия сдвигаются с -12 эВ до -14 эВ при смещении атома гелия из вакансии в область над ней. Перекрытие ПЭС гелия и металла в области

энергий от -1 до 0 эВ свидетельствует о гибридизации занятых состояний циркония с незанятым в атомарном гелии 2s состоянием, которое образует довольно широкую зону вблизи уровня Ферми системы Zr-He-vac и проникает в область занятых состояний циркония. Однако степень этой гибридизации невелика из-за низкой плотности занятых 2s состояний гелия. Выявлено, что по характеру взаимодействия между атомом гелия и ближайшими к нему атомами циркония это состояние является антисвязывающим. Данные выводы характерны для обеих рассмотренных концентраций дефектов.

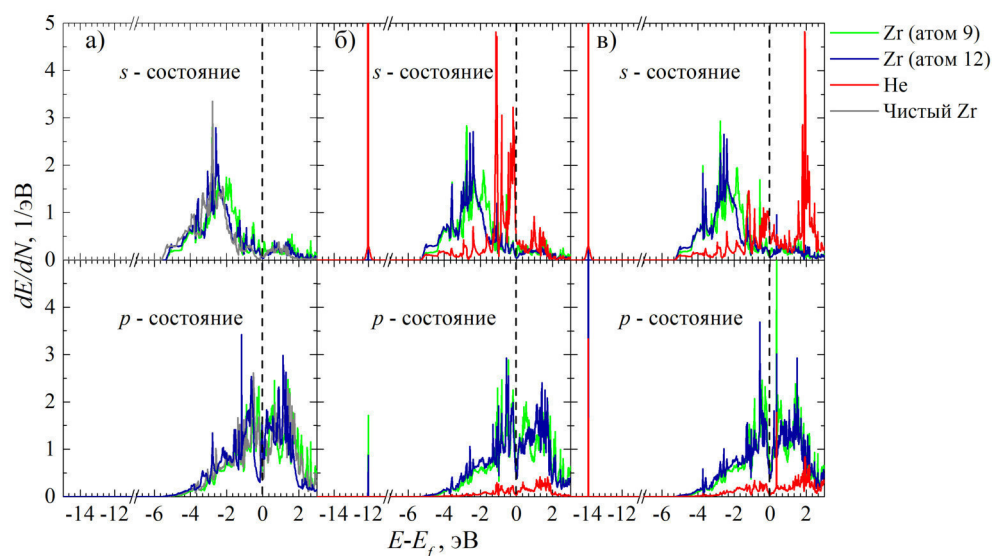


Рис. 2. Парциальная ПЭС а) циркония с вакансией, б) системы Zr-He-vac (гелий в вакансии), в) системы Zr-He-vac (гелий в области над вакансией) для концентраций атомов гелия и вакансий ~ 6 ат.%. Черной пунктирной линией обозначен уровень Ферми. Нумерация атомов соответствует нумерации на рис. 1

**Закключение.** В работе проведено первопринципное исследование особенностей взаимодействия атома гелия с вакансией в решетке  $\alpha$ -циркония при концентрациях атомов гелия и вакансий ~ 3 и 6 ат.%. Установлено, что атому гелия энергетически более выгодно располагаться в области над вакансией, чем в центре вакансии. Выявлено наличие гибридизованных антисвязывающих состояний между атомом гелия и ближайших к нему атомов циркония.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10343).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неклюдов И.М., Толстолуцкая Г.Д. Гелий и водород в конструкционных материалах. ВАНТ. Сер.: Физ. радиац. поврежд. и радиац. материаловед. – 2003. – № 3. – С. 3-14.
2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.
3. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org>. (дата обращения: 25.02.2021)
4. Zeng, J., Zhang H., Zhou X., Liang J., Sheng L., Peng S. First-Principles Study of the Structural Stability and Electronic and Elastic Properties of Helium in  $\alpha$ -Zirconium // Advances in Condensed Matter Physics. – 2014. – Vol. 2014. – P. 929750(1)-929750(8).

УДК 538.975

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ  
СЛОЕВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫМ СПОСОБОМ НА  
ПОВЕРХНОСТИ TiNi СПЛАВА**

С.Ю. Тимошевская, Е.Ю. Гудимова

Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. Л.Л. Мейснер

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [feringere@mail.ru](mailto:feringere@mail.ru)

**PHASE COMPOSITION AND CORROSION PROPERTIES OF OXIDE NANOCOMPOSITE LAYERS  
SYNTHESIZED BY THE ELECTRON-BEAM METHOD ON THE SURFACE OF A TiNi ALLOY**

S.Yu. Timoshevskaya, E.Yu. Gudimova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner

Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 34, 634050

E-mail: [feringere@mail.ru](mailto:feringere@mail.ru)

**Abstract.** *In this work, samples of TiNi alloy after electron-beam surface alloying with tantalum and silicon are investigated. It was found that this treatment leads to the formation of a nanocomposite oxide layer on the surface of the TiNi samples, which includes a mixture of  $TiO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $NiO$ , and  $SiO_2$  phases, and an increase in their corrosion resistance in a biochemical environment.*

**Введение.** Проблема коррозии является крайне актуальной при исследовании материалов медицинского назначения. Коррозия приводит к изменению целостности поверхности изделия, что влияет на долговечность использования и функциональность медицинского имплантата. Состояние поверхности образца, её топография и элементный состав, а так же состояние оксидного слоя на поверхности материала, который непосредственно контактирует с окружающей коррозионной средой [1], оказывают влияние на протекание процесса коррозии. Изменение поверхностных характеристик образцов можно провести путем различных обработок, в частности электронно-пучкового легирования. Ранее авторами были проведены исследования топографии поверхности исходных образцов TiNi и образцов TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub> с поверхностным слоем/сплавом, полученным электронно-пучковым способом с использованием пленок Ti<sub>60</sub>Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub> (здесь и далее – ат.%) толщиной 50 нм, аддитивно осаждаемых на поверхность TiNi подложек и, затем, перемешиваемых электронным пучком с верхним слоем подложки [2]. Установлено, что средняя шероховатость поверхностного сплава (ПС) близка к ее значению для исходного образца и, следовательно, должна оказывать сравнительно такое же влияние на коррозионную стойкость образцов с ПС TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub>, как и в случае исходных TiNi образцов (без ПС). Открытыми

остались вопросы сравнительной оценки коррозионной стойкости в биологических растворах образцов TiNi и TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub> и выявления факторов, влияющих на их различия.

Цель работы: исследовать фазовый состав оксидных нанослоев, сформированных на поверхности TiNi сплавов после электронно- пучкового легирования танталом и кремнием, и их влияние на коррозионные свойства в имитаторе биологического раствора – биохимическом растворе Рингера-Локка.

**Экспериментальная часть.** Материал-подложки – промышленный TiNi сплав марки ТН1 (ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»). Химический состав сплава (вес.%): 55 % Ni, 0,05 % C, 0,045 % O, 0,001 % N, баланс Ti. Подготовка исходной поверхности образцов TiNi сплава подробно описана в [3]. Формирование поверхностного TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub> сплава на TiNi подложке осуществлялось в едином вакуумном цикле путем соосаждения тонкой пленки толщиной 100 нм методом магнетронного распыления однокомпонентных мишеней из Ti, Ta, Si в соотношении Ti<sub>60</sub>Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub> и импульсной НСЭП обработки в режиме поверхностного плавления с параметрами пучка: U= 17 кВ, числом импульсов n=10. Цикл повторялся 10 раз для создания ПС толщиной 1 мкм (далее – TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub>). Синтез ПС проводили на автоматизированной установке «РИТМ-СП» (ИСЭ СО РАН, г. Томск) [3].

Электрохимические испытания в биохимической среде проводили при комнатной температуре в растворе Рингера-Локка: Na<sup>+</sup> 156,2; K<sup>+</sup> 5,6, Ca<sup>2+</sup> 2,2; Cl<sup>-</sup> 161,6 и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 2,4 мМ на потенциостат-гальваностате Р-40Х (Elins, Россия). Исследование фазового состава оксидной пленки на образцах, до и после обработок, проводился методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, с использованием спектрометра Thermo Scientific K-Alpha (Thermo Fisher Scientific, США).

**Результаты.** Исследование фазового состава оксидных пленок на образцах TiNi и TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub> осуществляли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На поверхности исходного образца фиксируются спектры от оксидных фаз TiO<sub>2</sub> и Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис.1, зеленая кривая). На спектрах, полученных с поверхности образцов TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub>, наблюдается смещение пиков тантала, относительно табличных значений, и титана и кислорода, относительно их положений для исходного TiNi. Из анализа спектров можно предположить о замещении атомов титана атомами тантала в атомной структуре оксидных фаз на основе титана и формировании сложной оксидной пленки из смеси (Ti/Ta)O<sub>2</sub> и (Ta/Ti)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кроме того, как следует из данных, приведенных на рисунке 1 (а, з), на поверхности образцов TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub> фиксируется фаза NiO и SiO<sub>2</sub>. Следует отметить, что интенсивность спектра Ni2р в образцах TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub> значительно ниже, чем в исходном образцах TiNi, что свидетельствует об меньшей концентрации никеля на их поверхности по сравнению с образцами без ПС.

Из анализа потецииодинамических поляризационных кривых, полученных в результате электрохимических испытаний, определены коррозионные параметры (табл. 1). Потенциал коррозии и плотность тока коррозии в исходных образцах составляют E<sub>corr</sub> (TiNi)=-333 мВ и j<sub>corr</sub> (TiNi)= 0.013 мкА/см<sup>2</sup>, соответственно. Потенциал пробоя пассивной пленки фиксируется при E<sub>br</sub> (TiNi)= 837 мВ, а поляризационное сопротивление (R<sub>p</sub>), характеризующее скорость коррозии, составляет 0,36 МОм·см<sup>2</sup>.

В образцах с поверхностным сплавом TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub> наблюдается сдвиг потенциала коррозии в отрицательную сторону (E<sub>кор</sub> (TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub>) = -377 мВ) и уменьшение плотности тока коррозии на порядок (j<sub>кор</sub> (TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub>) = 0,0016 мкА/см<sup>2</sup>), по сравнению с исходным образцом. Потенциал пробоя для образца TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub> достигнут не был, то есть до конца эксперимента пробоя пассивной пленки не произошло. Для образца TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub> сопротивление поляризации R<sub>p</sub> (TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub>) = 3,57 МОм·см<sup>2</sup>.

Таким образом, формирование поверхностного сплава из тантала и кремня аддитивным тонкопленочным электронно-пучковым способом приводит к улучшению коррозионных свойств материала.

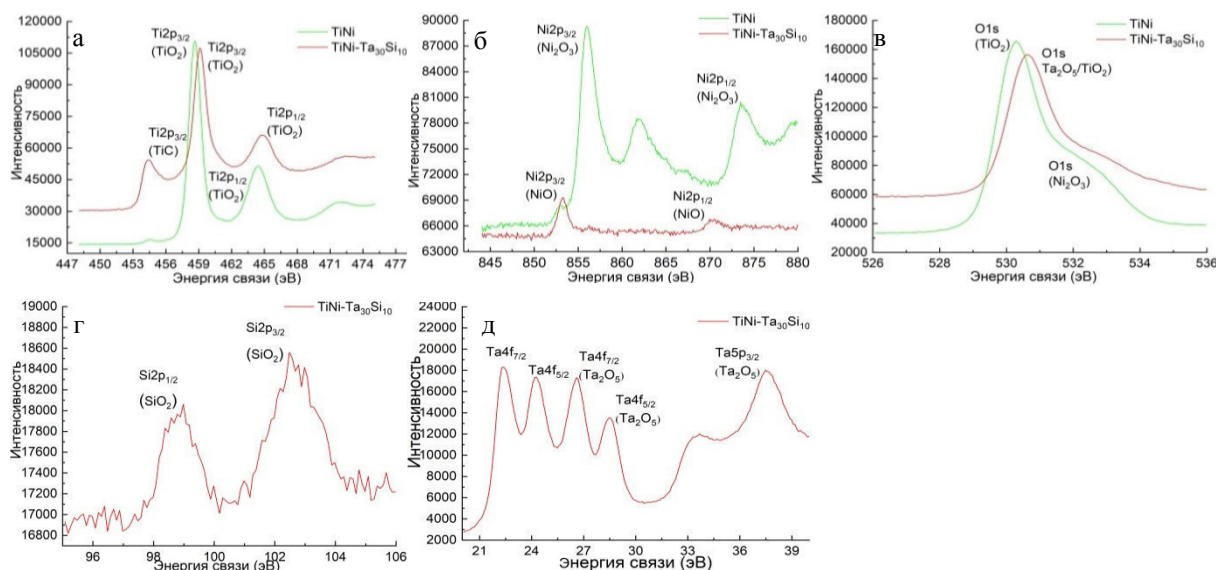


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры (а-д), полученные с поверхности исходного образца TiNi и образца с поверхностным сплавом TiNi-Ta<sub>30</sub>Si<sub>10</sub>: (а) Ti2p, (б) Ni2p, (в) O1s, (г) Si2p, (д) Ta4f

Таблица 1

Коррозионные параметры образцов TiNi до и после электронно-пучкового легирования

Образец	E <sub>сог</sub> (мВ)	j <sub>сог</sub> (мкА/см <sup>2</sup> )	E <sub>бр</sub> (мВ)	R <sub>p</sub> (МОм·см <sup>2</sup> )
TiNi	-333	0.013	837	0,36
TiNi-Ta <sub>30</sub> Si <sub>10</sub>	-377	0.0016	-	3,57

**Закключение.** Таким образом показано, что формирование нанокompозитного оксидного слоя, включающего в себя смесь фаз TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO и SiO<sub>2</sub>, на поверхности TiNi сплава в результате электронно-пучкового легирования танталом и кремнием, приводит к значительному увеличению коррозионной стойкости материала в биохимической среде.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-/0003/.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Figueira N. et al. Corrosion behaviour of NiTi alloy // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Т. 54., №. 3. – С. 921-926.
2. Тимошевская С.Ю., Гудимова Е.Ю., Мейснер Л.Л. Физико-химические характеристики поверхностного Ti-Ni-Ta-Si-сплава сформированного на TiNi-подложке электронно-пучковым способом // *Всероссийская конференция " Физика твердого тела"*. – Томск, 2020. – С.76-78.
3. Озур Г. Е., Проскуровский Д. И. Генерация низкоэнергетических сильнотоочных электронных пучков в пушках с плазменным анодом // *Физика плазмы*. – 2018. – Т. 44., №. 1. – С. 21-44.



УДК. 666.792.22

**МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОРОШКА, ЛИТЕЙНАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ШЛИКЕРА И СВОЙСТВА СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ ИЗ  $Al_2O_3$**

Д.А. Ткачев, И.А. Бельчиков

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: d.tkachev11@gmail.com

**MECHANICAL TREATMENT OF THE INITIAL POWDER AND THE INFLUENCE OF POWDER  
MICROSTRUCTURE ON THE FLOWABILITY OF THE THERMOPLASTIC SLIP CASTING  
SUSPENSION AND ON THE PROPERTIES OF SINTERED ALUMINA CERAMIC**

D.A. Tkachev, I. A. Belchikov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kylkov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: d.tkachev11@gmail.com

***Abstract.** In the present work the influence of properties of the initial alumina powder on the physical and mechanical properties of sintered ceramic formed by slip casting method has been studied. The linear shrinkage, bulk density and three point bending strength of materials have been evaluated and discussed.*

**Введение.** Технология литья термопластичного шликера является доступным способом производства высокотехнологичных изделий из керамики для широкого спектра областей применения, от медицины, до машиностроения. Наиболее часто используемым материалом среди керамик является корундовая керамика –  $\alpha-Al_2O_3$ . Свойства порошка, размер и морфология частиц определяют литейную способность шликера и физико-механические свойства изделий из керамики. В соответствии с этим, актуальной задачей является исследование влияния свойств исходного порошка  $Al_2O_3$  на литейную способность термопластичного шликера на основе парафина, на плотность и механические характеристики образцов спеченной керамики.

**Материалы и методы.** В качестве исходного материала использовался порошок глинозема Г-00, предварительно отожженный при температуре 1200°C, чтобы обеспечить переход оксида алюминия в стабильную  $\alpha$ -модификацию. Для изменения размера и морфологии частиц проводилась механическая активация в шаровой мельнице в течение 25, 50, 75 и 100 часов. Была исследована микроструктура порошка после различного времени механической активации методом растровой электронной микроскопии и удельная поверхность по методике Брюнера-Эммета-Теллера (БЭТ), основанной на теории многослойной адсорбции, в качестве адсорбата использовался азот.

Из порошка после различного времени механической активации был подготовлен литевой термопластичный шликер на основе парафина [1]. Содержание термопластичной связки составило 20% от массы всей суспензии. При давлении подачи шликера равном 3 атм. была определена литейная способность, путем измерения длины отливки, полученной в результате подачи шликера в литевую форму в течении 10 секунд [2].

Из шликера на основе порошка после различного времени предварительной механической активации были отлиты образцы для исследования усадки в ходе удаления связующего и спекания, плотности спеченной керамики и прочности при трехточечном изгибе.

**Результаты и обсуждение.** Механическая активация в шаровой мельнице способствует размолу агломератов, что в свою очередь приводит к увеличению удельной поверхности частиц активированного порошка, зависимости представлены на рисунке 1 (а, б).

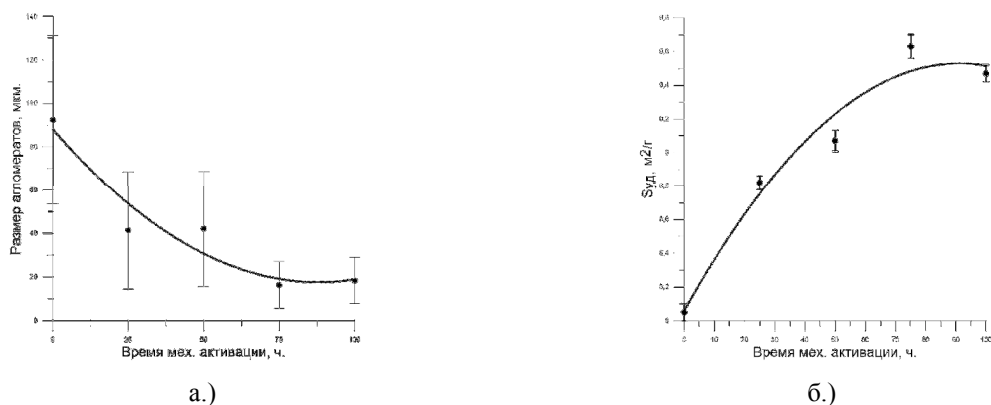


Рис. 1. а.) Зависимость размера агломератов; б.) зависимость удельной поверхности от времени механической активации порошка  $Al_2O_3$

Максимальное значение удельной поверхности достигается после механической активации в течение 75 часов, с последующим увеличением времени помола, начинается снижение удельной поверхности, что говорит о начале процессов агломерации частиц ввиду высокой поверхностной энергии [3]. Полученная зависимость удельной поверхности частиц от времени механической активации, представленная на рисунке 1, б, позволяет сделать вывод, что дальнейшее увеличение времени помола более 100 часов не приведет к ее дополнительному увеличению.

С возрастанием удельной поверхности исходного порошка, увеличивается литьевая способность шликера, график представлен на рисунке 2, а.

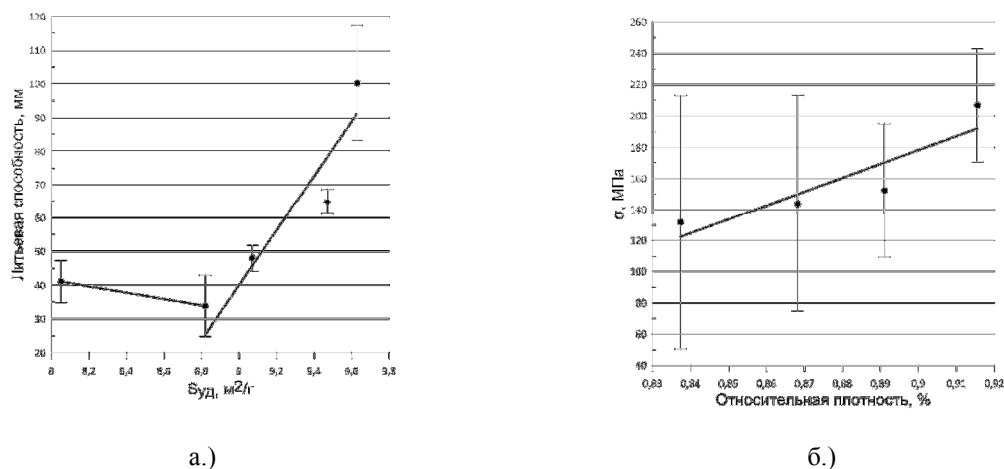


Рис. 2. а.) Зависимость литевой способности от удельной поверхности исходного порошка  $Al_2O_3$ ; б.) зависимость предела прочности при трехточечном изгибе от плотности спеченной керамики на основе  $Al_2O_3$

Наибольшая литьевая способность характерна для шликера на основе порошка с площадью удельной поверхности частиц равной  $9,63 \text{ м}^2/\text{г}$ , средним размером частиц  $0,36 \text{ мкм}$  и средним размером агломератов  $16 \text{ мкм}$ . Данные параметры исходного порошка были достигнуты после предварительной механической активации в течении 75 часов.

Линейная усадка образцов в результате спекания составила от 16 до 20%, плотность, определенная методом гидростатического взвешивания, составила от 83% до 91% относительно теоретической прочности оксида алюминия, равной  $3,95 \text{ г/см}^3$ . С возрастанием теоретической плотности, увеличивается значения предела прочности при трехточечном изгибе для образцов спеченной керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , график представлен на рисунке 3, б. Максимальное значение предела прочности при трехточечном изгибе достигается для наиболее плотноспеченной керамики с относительной плотностью 91% и составляет 243 МПа.

**Закключение.** В работе исследован метод формирования изделий из керамики посредством литья термопластичного шликера, рассмотрен вклад характеристик исходного порошка: удельной поверхности и размера частиц в литейные характеристики термопластичной суспензии. Показано, что при максимальном значении удельной поверхности и минимальном среднем размере агломератов, равном 16 мкм, достигается наибольшее значение литейной способности шликера. Линейная усадка керамики после отжига и спекания составляет до 20%. Максимальное значение плотности достигается после механической активации порошка в течение 100 часов и составляет 91% от теоретической плотности оксида алюминия, при этом, для образцов с данным значение плотности характерно наибольшее значение предела прочности при трехточечном изгибе, составляющее 243 МПа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0005

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zorzi J. E., Perottoni C. A., Jornada J. A. H. Wax-based binder for low-pressure injection molding and the robust production of ceramic parts // *Industrial Ceramics*. – 2003. – Vol. 23. – P. 47-49.
2. Грибовский П. О. Горячее литье керамических изделий. – Москва ; Ленинград : Госэнергоиздат, 1956. – 176 с.
3. Григорьев М.В., Кульков С.Н. Фазовый состав, структура и удельная поверхность порошковых систем на основе корунда различной дисперсности // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии* – 2009. – № 2(3). – С. 294-30.

УДК. 666.266.6.01

**ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОБОЯ И  
ГЛИНЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТА**Д.А. Ткачев, Я.Ю. Верхошанский

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: d.tkachev11@gmail.com

**GRANULATED GLASS-CLAY COMPOSITE FOR USE IN THE HYDRAULIC FRACTION  
TECHNOLOGY**D.A. Tkachev, Y.Y. Verkhoshanskiy

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kylkov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: d.tkachev11@gmail.com

**Abstract.** *In the present study, glass-ceramic material used for hydraulic fracturing technology has been investigated. Density and compression strength depending on the initial composition and firing time have been examined. The resulting material is characterized by high compressional strength, with a low value of bulk density, which is provided by the internal closed porosity created by adding the gasifier.*

**Введение.** Расклинивающие агенты – пропанты, используются в технологии гидроразрыва пласта (ГРП), которая осуществляется при добыче углеводородов. Пропант представляет собой гранулы, которые закачиваются в пласт вместе с рабочей жидкостью под высоким давлением и предотвращают смыкание созданной трещины, тем самым увеличивая нефтеотдачу [1]. Материал для создания пропантов должен обеспечивать возможность получения гранул, обладающих одновременно низкой плотностью и высокими прочностными характеристиками, так как с увеличением глубины скважины, возрастают пластовые давления, и, соответственно, требования к прочности используемого расклинивающего агента.

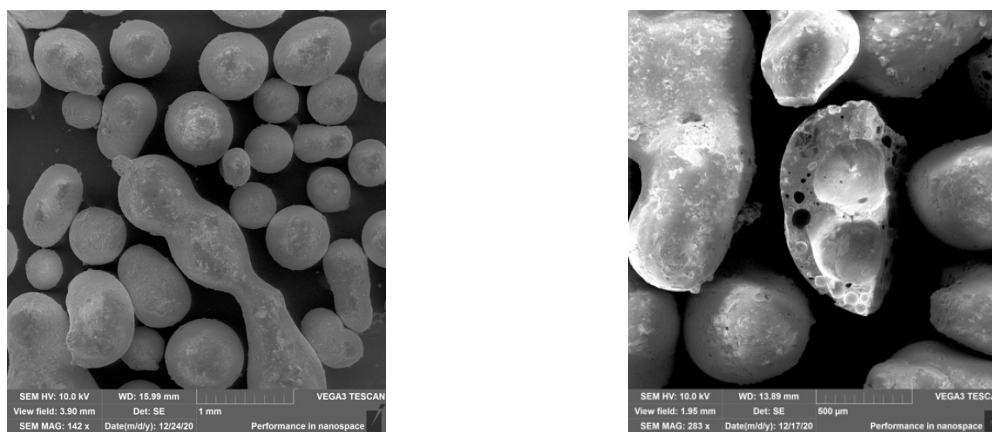
В настоящей работе предлагается использование доступного сырья: глины и стеклобоя, для создания нового класса пропантов, обладающих высокими технологическими характеристиками и низкой себестоимостью. В работе проведено исследование влияния процентного содержания пластификатора – глины, а также времени отжига гранул на их насыпную плотность и прочность.

**Материалы и методы.** В качестве исходного материала использовался состав на основе стеклобоя, глины, кокса и древесных опилок. Использовался бой оконного и тарного стекла, содержащий 60–72,5% SiO<sub>2</sub>, 4–6,0% CaO, 1,5–2,5% MgO, 12,5–15,0% Na<sub>2</sub>O, 1,2–1,57% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, глина содержала 70% SiO<sub>2</sub>, не менее 12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%, до 10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO и 1-2% органических примесей [2]. Предварительно проводилось измельчение стекла в шаровой мельнице до среднего размера частиц 7 мкм., размер частиц был определен по снимку методом случайных секущих. При плавлении глины вместе со стеклом образуется композиционный материал, свойства которого напрямую зависят от соотношения исходных

компонентов, кокс и древесные опилки выступают в роли порообразующих добавок, которые позволяют снизить плотность полученных гранул [3].

Из исходных материалов формировалась водная суспензия, которая затем гранулировалась путем протираания через сито с номинальным размером ячейки 0,8 мм, гранулы подвергались обжигу при температуре 1050°C с различной выдержкой: в течении 8, 10, 12 и 14 минут. Для эффективного процесса газообразования, гранулы сразу вводились в предварительно разогретую до температуры обжига печь. Для исследования влияния пластификатора были подготовлены составы с содержанием глины в количестве 15, 20, 25 и 30 масс.%.

На рисунке 1 представлены снимки структуры гранул, полученные методом растровой электронной микроскопии.



*Рис. 1. Микроструктура гранулированного стеклокерамического композита: а.) структура поверхности целых гранул; б.) внутренняя структура разрушенной гранулы*

Видно, что гранулы имеют форму приближенную к сферической, также имеются гранулы сложной формы, образовавшиеся в результате коагуляции отдельных сферических частиц в ходе обжига. Внутренняя структура разрушенной гранулы (рисунок 1, б) представлена закрытыми порами, среди которых имеются как крупные полости размером 100 – 300 мкм, так и мелкие поры в оболочке, со средним размером 4,3 мкм, гистограмма распределения по размерам мелких пор представлена на рисунке 2, а.

После обжига определялась насыпная плотность и прочность гранул при одноосном сжатии. Исследования проводились для гранул диаметром от 0,4 до 0,8 мм, так как данная фракция составляла более 80% от полученного материала.

**Результаты и обсуждение.** Высокая прочность гранул, одновременно с низким значением насыпной плотности, обеспечивается путем формирования внутренней закрытой пористости с цельной внешней оболочкой, которая видна на снимках микроструктуры – рисунок 1. При этом, выявлено, что с повышением процентного содержания пластификатора, для формирования внешней оболочки требуется увеличение времени выдержки. Насыпная плотность полученных гранул варьируется в пределах от 0,8 до 1,22 г/см<sup>3</sup>. Низкая насыпная плотность характерна для образцов с минимальным временем выдержки в течении 8 мин. и максимальным содержанием глины в количестве 30 масс. %, однако для данных образцов характерно низкое значение прочности, ввиду отсутствия закрытой оболочки, которая формируется в результате плавления глины и стеклофазы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при увеличении

количества пластификатора для формирования остеклованной оболочки требуется большее время ввиду повышения вязкости расплавленной стеклокерамической фазы при обжиге.

Для гранул различного состава и времени выдержки исследована прочность при одноосном сжатии. На рисунке 2, б приводится график зависимости значения прочности гранул от длительности выдержки при различном содержании пластификатора.

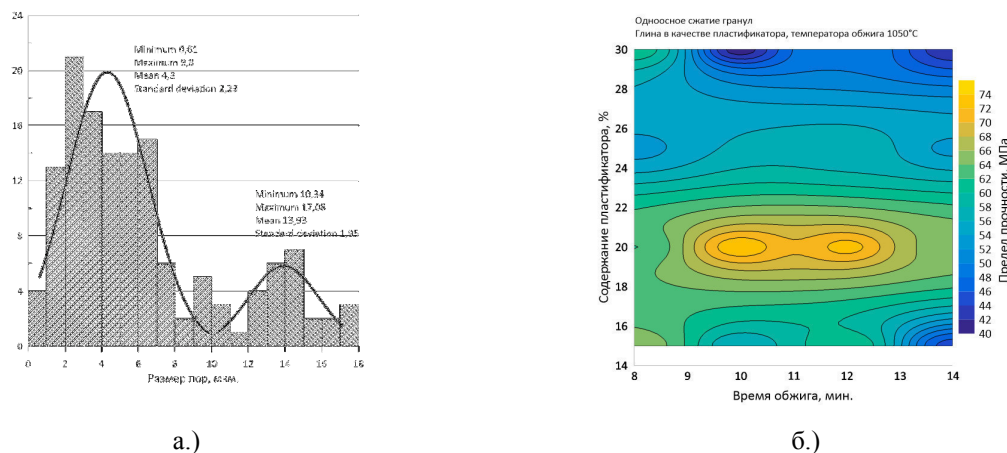


Рис. 2. а.) распределение внутренних пор по размеру; б.) прочность гранул с различным содержанием пластификатора в зависимости от времени обжига

Таким образом, предел прочности гранул при одноосном сжатии варьируется в пределах от 40 до 74 МПа. Максимальные значения достигаются при содержании пластификатора в количестве 20 масс. % и времени обжига от 10 до 12 мин.

**Заключение.** Получены результаты, описывающие гранулированный стеклокерамический материал на основе природного минерального сырья и техногенных отходов – стеклобоя. Исследованный гранулированный материал обладает внутренней закрытой пористостью с цельной внешней оболочкой. Внутренняя пористость обеспечивает низкую насыпную плотность, максимальное значение насыпной плотности составило  $1,22 \text{ г/см}^3$ . При этом, внешняя оболочка из глины и стеклофазы обеспечивает высокие значения прочности, максимальное значение прочности гранул из исследованного состава достигается при содержании пластификатора в количестве 20 масс. % и времени выдержки от 10 до 12 минут и составляет 74 МПа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0005

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang F. et al. A comprehensive review on proppant technologies // Petroleum. – 2016. – V. 2., №. 1. – С. 26-39.
2. Кудяков А.И., Апкарьян А.С. Гранулированный теплоизоляционный материал // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – №. 4. – С. 210-217.
3. Апкарьян А.С., Кульков С.Н., Христюков В.Г. Композиционный гранулированный теплоизоляционный стеклокерамический материал. Стеклокерамика: монография. – Томск: Изд-во Томск. Гос. Ун-та систем упр. и радиоэлектроники, 2019. – Ч. 1. – 230 с.



УДК 532.61.096

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЖИДКОСТИ НА ПОСЛЕДСТВИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ  
ОДИНОЧНЫХ КАПЕЛЬ**

П.П. Ткаченко, С.С. Кропотова, Н.Е. Шлегель

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. П.А. Стрижак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [ppt1@tpu.ru](mailto:ppt1@tpu.ru)

**INFLUENCE OF LIQUID TEMPERATURE ON SINGLE DROPLETS COLLISIONS**

P.P. Tkachenko, S.S. Kropotova, N.E. Shlegel

Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.A. Strizhak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [ppt1@tpu.ru](mailto:ppt1@tpu.ru)

**Abstract.** *In the present study, we presented the results of experimental studies the water droplets interaction processes leading to their secondary atomization at different initial temperatures. Water heated about 20 °C and 90 °C, respectively. The droplet interactions recorded using a high-speed video camera. Based on the results of the experimental studies, maps of interaction modes are constructed in the form of a dependence of a dimensionless linear parameter on the Weber number, and the integral characteristics of child droplets: size and quantity.*

**Введение.** Процессы измельчения капель жидкостей на протяжении многих лет привлекают внимание исследователей [1]. Такая актуальность тематики объясняется большим спектром промышленных технологий, в которых используются газопарокапельные потоки [2]: технологии испарения и конденсации в теплообменных установках; сжигание композиционных топлив и др. Изучаемые процессы измельчения капель в таких технологиях нацелены на увеличение площади поверхности жидкости [3]. Как правило, измельчение жидкостного потока разделяют на первичное [4] и вторичное [5]. Первичное достигается путем применения форсуночных устройств, нагнетателей и др. В качестве основных схем вторичного измельчения принято считать соударения капель между собой или с твердой поверхностью.

**Экспериментальная часть.** При проведении экспериментов для определения влияния температуры воды на режимы соударений и характеристики измельчения использовался стенд, схема которого представлена на рис. 1. Особенностью стенда являлось использование медного капилляра, что позволило нагревать жидкости непосредственно перед генерацией капель. Нагрев осуществлялся при помощи газовой горелки. С помощью нагрева воды горелкой удалось достичь ее температуры до 100 °C. При прохождении капель через сопла их температура снижалась приблизительно на 10 °C. На выходах капилляров устанавливались металлические сопла, что позволяло варьировать радиусы капель ( $R_{d1}$ ,  $R_{d2}$ ). Сопла закреплялись на дисковом элементе, который позволял варьировать угол атаки ( $\alpha_d$ ) от 0° до 90°. Для подачи жидкости применялись погружные насосы. Для регистрации процессов соударения капель воды использовалась высокоскоростная видеокамера. Анализ полученных видеogramм проводился в

программном обеспечении Photron Fastcam Viewer. Измерение скоростей движения капель проводились с помощью встроенной функции Analysis.

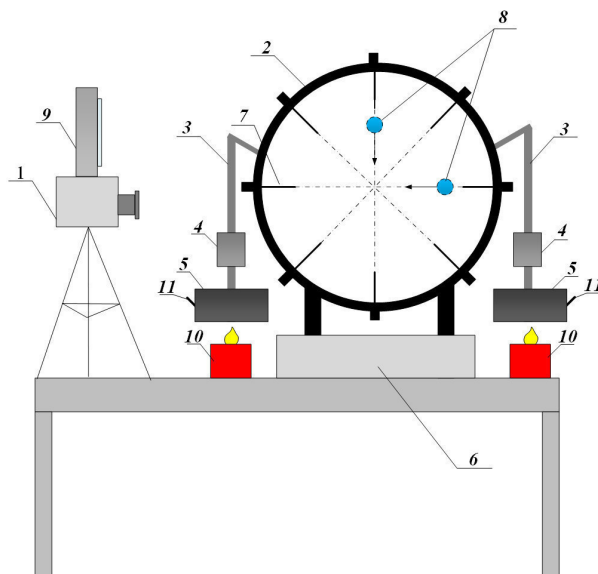


Рис. 1. Схема экспериментального стенда. 1 – высокоскоростная видеокамера; 2 – держатель сопла; 3 – капилляры; 4 – насос; 5 – резервуар с подаваемой жидкостью; 6 – емкость для сбора жидкости; 7 – сопла; 8 – капли; 9 – прожектор; 10 – газовая горелка; 11 – термодатчик

Расчет результирующей скорости взаимодействия капель проводился по теореме косинусов  $U_{rel} = (U_{d1}^2 + U_{d2}^2 - U_{d1} \cdot U_{d2} \cdot 2 \cdot \cos(\alpha_d))^{0.5}$ . Рассчитывался безразмерный линейный параметр взаимодействия  $B = b / (R_{d1} + R_{d2})$ . Далее вычислялось число Вебера ( $We = 2 \cdot \rho \cdot R_{d1} \cdot U_{rel}^2 / \sigma$ ). Свойства воды принимались в соответствии с данными: при температуре 20 °С ( $\rho = 998 \text{ кг/м}^3$ ;  $\sigma = 0.07269 \text{ Н/м}$ ;  $\mu = 0.0014 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ) и температуре 90 °С ( $\rho = 958 \text{ кг/м}^3$ ;  $\sigma = 0.0613 \text{ Н/м}$ ;  $\mu = 0.000237 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ).

**Результаты.** При анализе видеозаписей в проведенных опытах выделялись четыре режима взаимодействия капель: отскок (BO), коагуляция (CO), разлет (SE), дробление (DI). Выполненные экспериментальные исследования показали, что нагрев одной из капель оказывает существенное влияние на зарегистрированные режимы соударения и интегральные характеристики вторичные капли. На рис. 2 приведены карты режимов соударения капель, которые построены с учетом зависимости безразмерного линейного параметра взаимодействия от числа Вебера. Так как с увеличением температуры воды снижается поверхностное натяжение, то критические значения числа Вебера для перехода между режимами меняются. Карта режимов построена относительно капель с температурами 20 °С и 90 °С. Анализируя полученные зависимости (рис. 2), можно отметить, что критические значения  $We$  для режима отскока возрастают, т.е. более широкий диапазон  $We$  соответствует условиям отскока.

Критические значения чисел Вебера для режима дробления снижаются на 20–30% для капель с температурой 90 °С относительно капель при температуре 20 °С. Такой эффект связан с уменьшением поверхностного натяжения при росте температуры жидкости и высокой относительной скоростью движения капель. За счет уменьшения критического значения числа Вебера для режима дробления и его увеличения для отскока диапазоны по  $We$  для границ режима коагуляции уменьшаются на 30–50%. Но при снижении линейного параметра взаимодействия относительно значения 0,5 реализуется режим

разлета. Диапазон по  $We$  для капли с меньшей температурой больше на 5-20% относительно границы капель при 90 °С. Тем самым граница перехода к коагуляции расширяется на 5-15% по значению  $We$ .

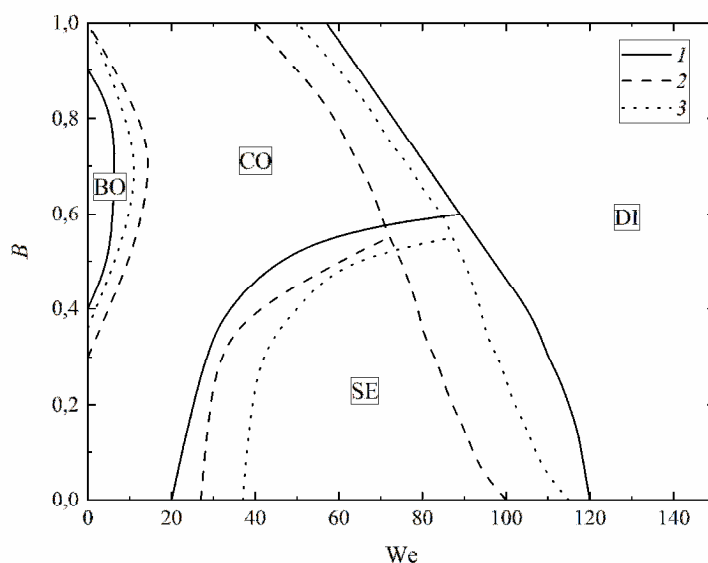


Рис. 2. Карты режимов взаимодействия с использованием безразмерного линейного параметра взаимодействия капель воды: 1 – 20 °С; 2 – 90 °С; 3 – результаты из опытов с 90 °С, но при расчёте числа Вебера использованы свойства воды при 20 °С

**Заключение.** Проведенные эксперименты показали, что нагрев даже одной из капель приводит к существенному изменению карты режимов их взаимодействия относительно условий без нагрева. Для режима дробления критическое число Вебера уменьшилось с 80 до 60, разлета с 30 до 28, а отскока, наоборот, возросло с 5 до 17 в случае соударения капель с температурой 20 °С и 90 °С относительно условий соударения капель с температурой около 20 °С.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 18–71–10002.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarlet D., Josset C., Bellettre J. Comparison between unique and coalesced water drops in micro-explosions scanned by differential calorimetry // Int. J. Heat Mass Transf. – 2016. – P. 689–692.
2. Strizhak P.A., Volkov R.S. The integral characteristics of the deceleration and entrainment of water droplets by the counter flow of high-temperature combustion products // Exp. Therm. Fluid Sci. – 2016. – P. 54–65.
3. Vysokomornaya O. V., Piskunov M. V., Strizhak P.A. Breakup of heterogeneous water drop immersed in high-temperature air // Appl. Therm. Eng. – 2017. – P. 1340–1345.
4. Wang X., Han Z., Su W. Numerical study of the impact on high-pressure and evaporating spray behavior of nozzle cavitation at typical diesel engine conditions // Int. Commun. Heat Mass Transf. – 2017. – P. 175–182.
5. Tanimoto D., Shinjo J. Numerical simulation of secondary atomization of an emulsion fuel droplet due to puffing: Dynamics of wall interaction of a sessile droplet and comparison with a free droplet // Fuel. – 2019. – Vol. 252. – P. 475–487.

УДК 621.3.038.624

**ЭФФЕКТЫ НЕГАУССОВОСТИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЗАРЯДА В СГУСТКАХ ПРИ  
ГЕНЕРАЦИИ КОГЕРЕНТНОГО ПЕРЕХОДНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**М.М. Токтаганова, М.В. Шевелев

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.А. Шкитов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [mmt8@tpu.ru](mailto:mmt8@tpu.ru)**NON-GAUSSIAN EFFECTS OF BUNCH CHARGE DISTRIBUTION IN GENERATING COHERENT  
TRANSITION RADIATION**M.M. Toktaganova, M.V. Shevelev

Scientific Supervisor: PhD D.A. Shkitov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [mmt8@tpu.ru](mailto:mmt8@tpu.ru)

**Abstract.** In this paper, we simulated the spectral characteristics of transition radiation produced by the spherical and cylindrical bunches using the developed software. The obtained spectra are compared with the spectra from the Gaussian bunch.

**Введение.** Переходное излучение (ПИ) возникает при пересечении заряженной частицей (или сгустком частиц) границы раздела двух сред с разными диэлектрическими проницаемостями. На практике ПИ чаще всего используется при диагностике поперечных и продольных размеров пучков заряженных частиц, и чуть менее часто, в качестве источника электромагнитного излучения. В большинстве работ, посвящённых генерации ПИ, исследователи рассматривают сгустки электронов с гауссовым пространственным распределением, в то время как остальные распределения или вообще обделены вниманием, или рассматриваются вскользь. Данная статья ставит целью исследовать характеристики спектров ПИ от сгустков с распределением электронов отличными от распределения по гауссу. В статье приводится аналитический вывод формул форм-фактора (ФФ) ПИ для единичного электронного сгустка сферической и цилиндрической формы с равномерным распределением частиц в объеме. Проведено моделирование спектральных характеристик ПИ от подобных сгустков и представлено сравнение полученных результатов со спектром ПИ от гауссова сгустка.

**Методы исследования.** Приведем краткий вывод формул ФФ и поясним его значение. Как известно, полное спектрально-угловое распределение интенсивности (СУРИ) ПИ определяется через выражение:  $\frac{d^2W}{d\omega d\Omega} = [N + N(N-1) \cdot F] \cdot \frac{d^2W_0}{d\omega d\Omega}$ , где  $N$  – число электронов в пучке,  $F$  – ФФ сгустка. Данный коэффициент характеризует долю частиц, излучающих когерентно. Аналитическое выражение ФФ в

общем виде записывается следующим образом:  $F(\omega, \vec{s}) = \left| \int \rho(\vec{r}) \exp \left[ i \frac{\omega}{c} (\vec{s} \cdot \vec{r}) \right] dV \right|^2$ , где  $\rho(\vec{r})$  –

плотность распределения частиц в сгустке,  $\omega$  – циклическая частота излучения,  $\vec{s} = \{s_x, s_y, s_z\}$  – вектор, определяющий тип излучения (переходное, дифракционное и т.д.),  $\vec{r}$  – радиус вектор электрона в сгустке с координатами  $\{x, y, z\}$ . Найдем ФФ для сгустка с равномерным распределением электронов в сферическом объёме. В данном случае плотность распределения электронов в пространстве будет иметь вид  $\rho(\vec{r}) = \begin{cases} Const & x^2 + y^2 + z^2 \leq R_s^2 \\ 0 & x^2 + y^2 + z^2 > R_s^2 \end{cases}$ , где  $R_s$  – радиус сферы. Нормировочный коэффициент найдем из условия  $\iiint_V \rho(\vec{r}) dV = 1$ , перейдя для удобства расчетов в сферические координаты. Опуская подробности

расчетов, получим, с учетом якобиана перехода к сферическим координатам, выражение для плотности распределения частиц  $\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{3}{4\pi R_s^3} & r \leq R_s \\ 0 & r > R_s \end{cases}$ . Тогда, аналитическое выражение для ФФ сгустка

сферической формы запишется в виде:

$$F(\omega, \vec{s}) = \left| \frac{3}{2R_s^3} \int_0^{R_s} \int_0^\pi \exp\left(i \frac{\omega}{c} r \cdot s_z \cos \theta\right) r^2 \cdot J_0\left(\frac{r \cdot \omega \cdot \sin \theta \sqrt{s_x^2 + s_y^2}}{c}\right) \sin \theta dr d\theta \right|^2.$$

Применим этот подход для вывода формулы ФФ сгустка цилиндрической формы. Плотность распределения электронов в объеме цилиндра

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} (\pi R_c^2 h)^{-1} & x^2 + y^2 \leq R_c^2 \\ 0 & x^2 + y^2 > R_c^2 \\ (\pi R_c^2 h)^{-1} & z \in \{-h/2, h/2\} \\ 0 & z \notin \{-h/2, h/2\} \end{cases},$$

где  $h$  – высота цилиндра,  $R_c$  – радиус основания цилиндра. Тогда, ФФ, с учетом якобиана перехода к цилиндрическим координатам

$$F(\omega, \vec{s}) = \left| -i c \cdot \left( \exp\left[i \frac{h \omega s_z}{c} (\vec{s} \cdot \vec{r})\right] - 1 \right) {}_0F_1\left[2; -\frac{R_c^2 (s_x^2 + s_y^2) \omega^2}{4c^2}\right] \right|^2 / (h \omega s_z)^2.$$

Здесь  ${}_0F_1$  – гипергеометрическая функция. Вывод формулы ФФ единичного сгустка с гауссовым распределением подробно описан, например, в работе [1]. Используя полученные формулы, перейдем к моделированию излучения. Поскольку СУРИ ПИ от одного электрона в максимуме углового распределения очень быстро выходит на плато, характер поведения спектральных линий на графике, в целом, будет зависеть только от ФФ. Потому, в данной статье ограничимся только его моделированием. Код для моделирования ФФ сферического и цилиндрического сгустка реализован в среде Wolfram Mathematica на основе более ранних версий для сгустков с гауссовым распределением электронов [2]. Схема взаимодействия электронного сгустка с мишенью представлена на рис. 1а. В представленной модели сгусток движется в вакууме ( $\varepsilon_1 = 1$ ) вдоль оси  $Z$ , пересекая плоскую металлическую мишень ( $\varepsilon_2 = \infty$ ), повернутую вокруг оси  $Y$  на угол  $\theta_0 = 45^\circ$  (правая система координат). Точечный детектор удален от центра мишени на фиксированное расстояние (дальняя зона) вдоль оси  $X$  и повернут вокруг оси  $Y$  на угол  $\theta_y$ , определяемый средней энергией электронов  $E$  в сгустке.

**Результаты и обсуждения.** На рис. 1б представлен ФФ для сгустков разной формы. Здесь  $\sigma_\perp$  и  $\sigma_z$  – поперечные и продольные размеры гауссова сгустка. Из результатов моделирования следует, что и в случае сферической, и в случае цилиндрической формы сгустка порог когерентности смещается в

сторону более низких частот, по сравнению с гауссовым сгустком, причем, для цилиндрического сгустка это тенденция выражена сильнее. Также при изменении формы сгустка на цилиндрическую наблюдается появление дополнительного пика низкой интенсивности около частоты 750 ГГц, что вызывает интерес, т.к. ранее возникновение дополнительных пиков связывали только с увеличением количества сгустков в последовательности. Данный анализ является логическим продолжением статьи [2], где исследовалось влияние различных характеристик последовательностей электронных сгустков на спектр выходного излучения для выявления оптимальных параметров электронных пучков при генерации ТГц излучения высокой интенсивности. В дальнейшем планируется обобщить полученные результаты на случай последовательностей электронных сгустков, рассмотреть сгустки эллипсоидальной формы, а также сопоставить результаты исследования с результатами статьи [3]. Кроме того, необходимо разобраться в причине появления модуляции в спектре излучения от сгустка цилиндрической формы.

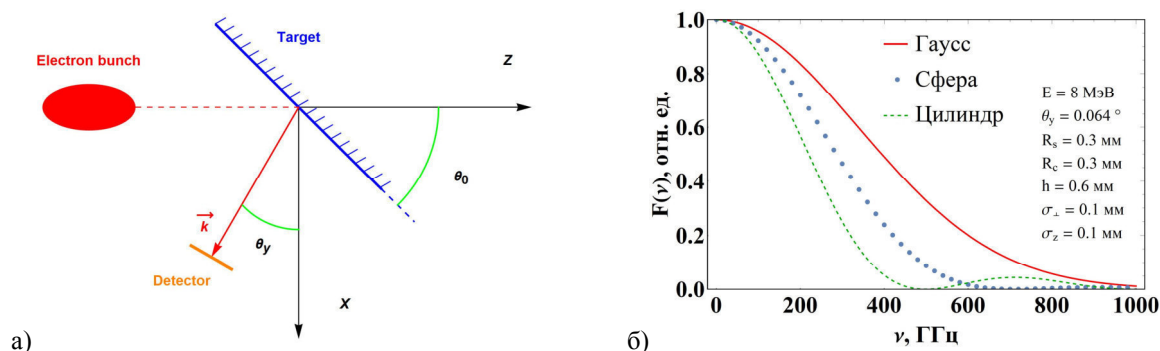


Рис. 1. Схема взаимодействия условного электронного сгустка с мишенью (а), форм-фактор в зависимости от частоты излучения для сгустков разной формы (б)

**Заключение.** Представлен вывод формулы ФФ ПИ для электронного сгустка сферической и цилиндрической формы. На основании полученных формул был создан код и проведено моделирование спектральных характеристик ПИ. Анализ результатов моделирования показал, что при изменении характера распределения частиц в сгустке когерентный порог излучения смещается в низкочастотную часть спектра, по сравнению со сгустком с гауссовым распределением частиц в объёме. В некоторых случаях может наблюдаться появление дополнительных низкоинтенсивных пиков в высоких частотах, природу которых предстоит выяснить.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Науменко Г.А. Форм-факторы релятивистских электронных сгустков в когерентном излучении // Изв. вузов. Физика. – 2007 – Т. 50., № 10/3 – С. 199-206.
2. Токтаганова М.М., Дышеков А.А. Моделирование спектральных характеристик источников терагерцового излучения на основе последовательностей электронных сгустков // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XVII конференции. – Томск: ТПУ, 2020. – Т. 1. Физика. – С. 206-208.
3. Нагорный В.А., Потылицын А.П. Угловые характеристики когерентного переходного излучения от сгустков ультрарелятивистских электронов различной формы // Изв. ТПУ. – 2004. – Т. 307, № 1. – С. 15-23.



УДК 539.371

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СОСТАРЕННЫХ  
В МАРТЕНСИТНОМ СОСТОЯНИИ ПОД НАГРУЗКОЙ МОНОКРИСТАЛЛОВ  
ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$**

А.Б. Тохметова

Научные руководители: доцент, д. ф.-м. н. Е.Ю. Панченко; профессор, д. ф.-м. н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [aida-tx@mail.ru](mailto:aida-tx@mail.ru)

**STUDY OF THE DEFORMATION BEHAVIOR OF STRESS-INDUCED MARTENSITE AGED  
 $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  SINGLE CRYSTALS**

A.B. Tokhmetova

Scientific Supervisor: Dr. Sci., docent, E.Yu. Panchenko; Dr.Sci., prof., Y.I. Chumlyakov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [aida-tx@mail.ru](mailto:aida-tx@mail.ru)

**Abstract.** *In the present study, the deformation behavior in loading/unloading cycles of stress-induced martensite aged at 423 K along the  $[110]_{B2}$ -direction  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  single crystals was investigated in compression. It was shown, that martensite aging induces a rubber-like behavior along the  $[001]_{B2}$ -direction, caused by  $L1_0$ -martensite variant reorientation, with a reversible strain of up to -16.0 % in the temperature range from 248 to 344 K. In the temperature range from 344 to 382 K the stress-induced martensite aged crystals demonstrate a two-stage stress-strain response with a reversible strain of up to -13.5 %, where the first stage is characterized by low critical stresses of  $\sigma_{cr1} \approx 1 - 15$  MPa and an inverse elastocaloric effect (heat absorption) under loading. In the second stage is observed superelasticity during stress-induced martensitic transformation.*

**Введение.** Ферромагнитные сплавы Гейслера на основе NiFeGaCo являются одними из перспективных сплавов с термоупругими  $B2(L2_1)$ – $10M/14M$ – $L1_0$  мартенситными превращениями (МП), которые могут найти широкое практическое применение в качестве силовых приводов, датчиков, терморегуляторов, генераторов, а также преобразователей тепловой и магнитной энергии в механическую работу. Сплавы обладают такими функциональными свойствами как эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ), где при развитии МП теоретически рассчитанная обратимая деформация может достигать до  $\varepsilon_0 = -6,25$  % при сжатии и до  $\varepsilon_0 = +13,5$  % при растяжении посредством изменения температуры, под действием нагрузки, а также магнитного поля [1]. Основой для получения больших обратимых деформаций в таких материалах являются процессы переориентации мартенситных вариантов в циклах нагрузка/разгрузка или под влиянием магнитного поля, которые можно получить путем выдержки в мартенситном состоянии. В работе [2] показано, что такая выдержка (старение в мартенсите под нагрузкой (СМН)) на сплавах на основе Au и Cu могут приводить к стабилизации мартенсита и создавать условия для наведения обратимых деформаций под действием внешних напряжений в мартенситном состоянии, т. е. наблюдению ферроэластичности (ФЭ). Эффективность СМН показана на монокристаллах сплава NiMnGa,

NiFeGaCo при сжатии, где обратимая деформация при проявлении ФЭ достигает до -15 % вдоль  $[001]_{B2}$ -направления [3, 4]. Целью данной работы является исследование влияния температуры испытания на закономерности деформационного поведения состаренных в мартенситном состоянии под нагрузкой монокристаллов ферромагнитного сплава  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ .

**Материалы и методы исследования.** Исследования проводились на монокристаллах сплава  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  после высокотемпературного отжига от  $T = 1448$  К, 1 час с последующей закалкой в воду. Перед испытанием образцы шлифовали и электролитически полировали. Ориентация монокристаллических образцов размером  $3 \times 3 \times 6$  мм определена на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» с использованием  $Fe_{K\alpha}$ -излучения. Старение в мартенсите проводилось вдоль  $[110]_{B2}$ -ориентации ( $T = 423$  К, 1 час под сжимающими напряжениями  $|\sigma| = 450$  МПа). СМН и изучение ФЭ проводились на установке «Instron 5969». Для измерения ДЭПФ была использована установка ИМРС-1 с погрешностью измерений деформации превращения  $\varepsilon = \pm 0,3$  %.

**Результаты.** СМН способствует наведению растягивающего двустороннего эффекта памяти формы (ДЭПФ) вдоль перпендикулярного кубического  $[001]_{B2}$ -направления с величиной обратимой деформации +9,0 % за счет ориентированного роста стабилизированного варианта мартенсита. Изучение деформационного поведения в мартенситном состоянии проводилось под сжимающей нагрузкой вдоль того же  $[001]_{B2}$ -направления, вдоль которого образец испытывает растягивающий ДЭПФ. Поэтому под сжимающей нагрузкой возможна обратимая переориентация мартенситных вариантов, которая способствует появлению обратимой деформации до 16 %.

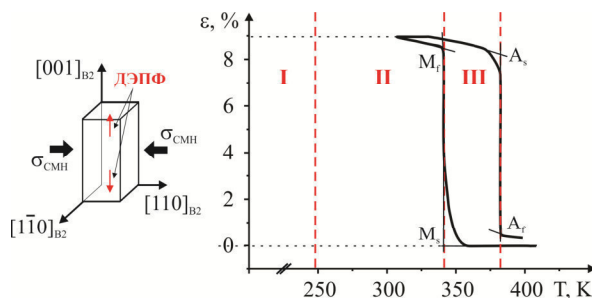


Рис. 1. ДЭПФ вдоль  $[001]_{B2}$ -направления в состаренных в мартенситном состоянии под нагрузкой монокристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$

На основе данных, полученных при исследовании, можно выделить 3 температурных интервала при  $T < A_s$  с различным деформационным поведением в циклах нагрузка/разгрузка. Экспериментально показано, что в I интервале температур при  $T < 248$  К в состаренных в мартенсите кристаллах обратимая деформация до -15,8 % наблюдается после снятия нагрузки и дальнейшего нагрева материала до комнатной температуры (рисунок 2). ФЭ с полностью обратимой деформацией до -16,0 % реализуется во II температурном интервале в широком диапазоне температур порядка 100 К в состаренных в мартенситном состоянии монокристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ . Исследование эластокалорического эффекта (ЭКЭ) при  $T = 300$  К показало отсутствие калорических эффектов, что говорит о развитии обратимой деформации до -16,0 % за счет переориентации вариантов мартенсита без развития МП. Третий температурный интервал сопровождается двустадийными кривыми  $\sigma(\varepsilon)$ , где первая стадия характеризуется низкими критическими напряжениями образования мартенсита  $\sigma_{кр1} \approx 1 - 15$  МПа и

обратимой деформацией 6,5 % при разгрузке и охлаждении образца до комнатной температуры. Исследование первой стадии при  $T = 353$  K показало, что кривая  $\sigma(\epsilon)$  характеризуется близкими к нулю деформирующими напряжениями порядка  $\sim 3$  МПа. Данная стадия характеризуется обратным калорическим эффектом, т.е. образец охлаждается при нагрузке. Такой эндотермический процесс характерен при развитии обратного МП. Низкие деформирующие напряжения на первой стадии 1 – 15 МПа могут способствовать получению больших магнитоиндуцированных обратимых деформаций в исследуемых кристаллах после СМН. Вторая стадия представляет собой кривую СЭ с  $\sigma_{кр2} \approx 80$  МПа и механическим гистерезисом  $\Delta\sigma \geq 50$  МПа. На данной стадии наблюдается выделение тепла при нагрузке (экзотермический процесс) и поглощение тепла при разгрузке (эндотермический процесс), что соответствует развитию прямого и обратного МП при проявлении СЭ соответственно. На основе этих данных выдвинуто предположение, что в интервале МП ( $M_f < T < M_s$ ) переориентация мартенситных вариантов происходит через развитие сначала обратного, затем прямого МП под нагрузкой.

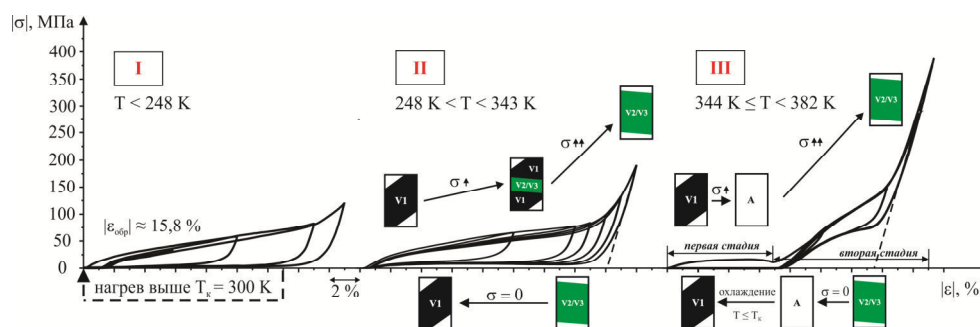


Рис. 2. Кривые  $\sigma(\epsilon)$  для  $[001]_{B2}$ -монокристаллов  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  в различных температурных интервалах после СМН, полученные в циклах нагрузка/разгрузка

**Заключение.** Таким образом, экспериментально установлено, что состаренные в мартенсите под нагрузкой монокристаллы  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  вдоль  $[001]_{B2}$ -направления проявляют различное деформационное поведение в циклах нагрузка/разгрузка в мартенситной фазе при  $T < A_s$ . Большие обратимые деформации при проявлении ФЭ до -16,0 % за счет переориентации мартенситных вариантов наблюдаются в интервале температур  $248 \text{ K} < T < 343 \text{ K}$ . В интервале  $344 \text{ K} \leq T < 382 \text{ K}$  имеют место двухстадийные кривые  $\sigma(\epsilon)$  и развитие деформации идет через развитие обратного, а затем прямого МП.

Исследование выполнено за счет финансирования гранта РФФИ № 20-19-00153.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sutou Y. et al. Stress-strain characteristics in Ni-Ga-Fe Ferromagnetic Shape Memory Alloys // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V.84. – P. 1275–1277.
2. Otsuka K., Ren X. Mechanism of martensite aging effects and new aspects // Mater. Sci. Eng., A. – 2001. – V. 312. – P. 207–218.
3. Panchenko E. et al. Effect of Stress-Induced Martensite Aging on Martensite Variant Reorientation Strain in NiMnGa Single Crystals // Shap. Mem. Superelasticity. – 2020. – V. 6. – P. 29–34.
4. Panchenko E. et al. Giant rubber-like behavior induced by martensite aging in  $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$  single crystals // Scripta Mater. – 2019. – V. 162. – P. 387–390.

УДК 539.37

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ АННИГИЛЯЦИИ ДИСЛОКАЦИЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ  
РАЗОРИЕНТИРОВАННОЙ СУБСТРУКТУРЫ В ГЦК-МЕТАЛЛАХС.А. Трифонов<sup>1</sup>, Д.Н. Черепанов<sup>2</sup>Научный руководитель: к.ф.-м.н. С.И. Самохина<sup>1</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: stasta956@gmail.com

THE DISLOCATION ANNIHILATION RATE INFLUENCE ON THE MISORIENTED  
SUBSTRUCTURE FORMATION IN F.C.C. METALSS.A. Trifonov<sup>1</sup>, D.N. Cherepanov<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Dr. Ph. S.I. Samokhina<sup>1</sup><sup>1</sup>Tomsk State University, Tomsk, Lenina pr., 36, 634050<sup>2</sup>Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003

E-mail: stasta956@gmail.com

**Abstract.** In the present study presents the results of investigation the effect of a change in the rate of annihilation of dislocations on the formation of misoriented substructures.

**Введение.** В работах [1–3] представлена математическая модель генерации и накопления точечных, линейных и планарных дефектов кристаллического строения в процессе пластического деформирования ГЦК – металлов, учитывающая перестроение скоплений краевых сегментов дислокационных петель, выпускаемых дислокационными источниками, в малоугловые границы разориентации, образующие границы фрагментов на стадии формирования фрагментированной структуры, а также учитывающая перестройку скоплений малоугловых границ в большеугловые границы зёрен. Известные механизмы генерации деформационных дефектов и релаксации позволяют представить уравнения кинетики точечных дефектов в виде [4, 5]  $dc_i/da = G_i - (A_{i\rho} + R_{i1v} + R_{i2v})$ ,  $dc_{1v}/da = G_{1v} - (A_{1vp} + R_{1vi} + R_{1vv} - w_i^{2v} R_{i2v})$ ,  $dc_{2v}/da = G_{2v} - (A_{2vp} + R_{2vi} - w_{1v}^{1v} R_{1vv})$ , сдвигообразующих дислокаций в виде  $d\rho_m/da = G_m - A_m$ , диполей межузельного и вакансионного типов в виде  $d\rho_d^i/da = G_d^i - A_{di}$ ,  $d\rho_d^v/da = G_d^v - A_{dv}$ , малоугловых дислокационных стенок в виде  $dN_W/da = G_W - A_{Wi} - A_{W1v} - A_{W2v} - A_W - A_{Wg}$ , большеугловых стенок в виде  $dN_g/da = G_g - A_g$ . Совместно с представленной выше системой дифференциальных уравнений рассматривается выражение для сдвигового напряжения.

Изменение скорости аннигиляции сдвигообразующих дислокаций  $A_m$ , образующих скопления по границам зон сдвига, краевые сегменты, которых под действием потоков межузельных атомов перестраиваются в малоугловые дислокационные стенки наклона, приводит к изменению интенсивности

генерации стенок. Интерес представляют создание сплавов, которые принимают мелко- и нанокристаллическую субструктуру в процессе обработки давлением, и оптимизация этого процесса. Ниже представлены результаты изучения характера изменений разориентированных субструктур в сплавах, где скорость аннигиляции изменена по какой-либо причине.

**Результаты расчётов.** Ниже представлены результаты расчётов зависимости от сдвиговой деформации для величин, характеризующих фрагментированную субструктуру, таких как плотность малоугловых стенок наклона – зародышей границ фрагментов и размер фрагментов, а также для величин, характеризующих поликристаллическое строение, таких как плотность большеугловых стенок – зародышей границ зёрен и размер зерна. Вариация достигается умножением скорости аннигиляции на постоянный множитель от 0,9 до 1,55 с шагом 0,05, что соответствует изменению цвета графиков от красного до синего.

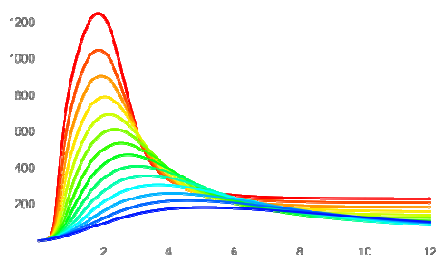


Рис. 1. Плотность малоугловых стенок,  $\text{мм}^{-1}$

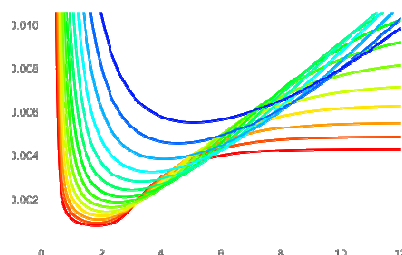


Рис. 2. Размер фрагментов, мм

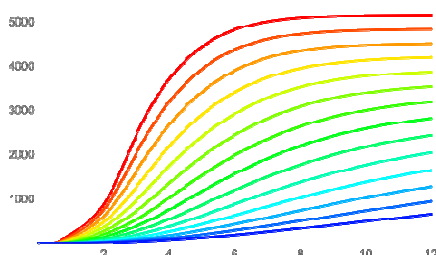


Рис. 3. Плотность большеугловых стенок,  $\text{мм}^{-1}$

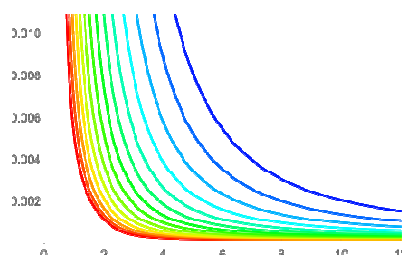


Рис. 4. Размер зёрен, мм

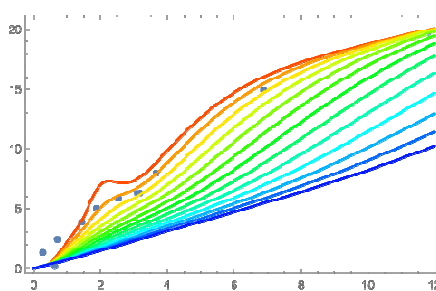


Рис. 5. Угол разориентировки, градусы, точками отмечены экспериментальные данные

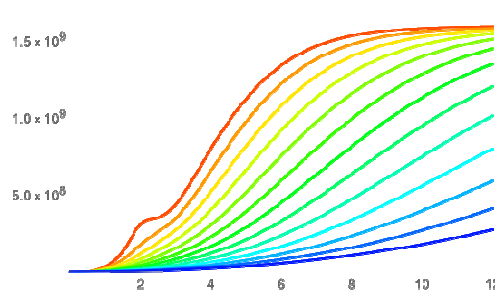


Рис. 6. Плотность геометрически необходимых дислокаций,  $\text{мм}^{-2}$

Множителю 1 соответствует мегапластическая деформация исходного монокристалла, в котором происходит последовательное формирование дислокационных субструктур и переход к поликристаллическому состоянию при некоторой степени деформации. Наименьший размер фрагментов в процессе формирования фрагментированной субструктуры достигает величины около 1 микрона. Однако, далее происходит заложенное в модель перестроение скоплений малоугловых стенок в большеугловые границы и плотность малоугловых стенок резко падает [4].

Даже небольшое затруднение аннигиляции сдвигообразующих дислокаций (дислокаций в скоплениях) в отсутствие затруднения перестроения скоплений в малоугловые стенки приводит к резкому росту плотности стенок и быстрой фрагментации, в этом случае имеем наименьший размер фрагментов по итогам окончания деформирования. Однако, далее происходит объединение малоугловых стенок в большеугловые границы и плотность малоугловых стенок резко падает. Наименьший размер фрагментов в процессе немного меньше 1 микрона. Скопления малоугловых стенок в период быстрой фрагментации и образования границ зёрен дают большую суммарную (и по фрагментам, и по зёрнам) разориентировку до 40 градусов, однако по итогам деформирования угол суммарной разориентировки опускается до 20 градусов вследствие динамической рекристаллизации. Размер зёрен около 20 нанометров [5].

Увеличение скорости аннигиляции приводит к медленному изменению параметров разориентированных субструктур. Наименьший достигаемый в процессе размер фрагментов увеличивается от 1 микрона до около 5 микрон. Конечный размер фрагментов увеличивается с 5 микрон до около 12. Угол разориентации фрагментов по окончанию процесса увеличивается от 8 градусов до 20 градусов. Угол разориентировки, который дают скопления малоугловых стенок и сами стенки в начальный период снижается с 7 градусов до 2-х, что можно расценивать как смещение периода формирования фрагментированной субструктуры на более позднее время. Разориентировка фрагментов по итогам деформирования снижается с 20 градусов до 10, т.е. фрагментированная субструктура при высокой скорости аннигиляции дислокаций формируется лишь к концу деформирования. Размер зёрен увеличивается с 20 нанометров до около 200.

**Заключение.** Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что для скорейшего достижения мелко- или нано- кристаллической фазы необходимо снижение скорости аннигиляции дислокаций при одновременном увеличении скорости перестроения их в малоугловые стенки и интенсификации процесса перестроения скоплений малоугловых стенок в большеугловые.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старенченко В.А., Черепанов Д.Н., Соловьёва Ю.В., Попов Л.Е. Генерация и накопление точечных дефектов в процессе пластической деформации в монокристаллах с ГЦК структурой // Изв. ВУЗов. Физика. – 2009. – № 4. – С. 60-71.
2. Старенченко В.А., Черепанов Д.Н., Селиваникова О.В. Моделирование пластической деформации кристаллических материалов на основе концепции упрочнения и отдыха в ГЦК-металлах // Изв. ВУЗов. Физика. – 2014. – Т. 57, № 2. – С. 4-14.
3. Черепанов Д.Н., Старенченко В.А., Селиваникова О.В. Генерация межузельных атомов в монокристаллах с ГЦК - структурой // Изв. ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58, № 4. – С. 16-23.
4. Черепанов Д.Н., Соловьёва Ю.В., Старенченко В.А., Липатникова Я.Д. Модель превращения и измельчения субструктуры металлических материалов в условиях мегапластической деформации // Перспективные материалы и технологии: Сборник материалов международного симпозиума. – Витебск, 2019. – С. 414-416.
5. Старенченко В.А., Пантюхова О.Д., Черепанов Д.Н., Соловьёва Ю.В., Старенченко С.В., Слободской М.И. Модели пластической деформации материалов с ГЦК- структурой. – Томск: Изд-во НТЛ, 2011. – 244 с.



УДК 532.517.2

**ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЭРОДИНАМИКИ ГАЗА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДВУХ  
ЗАКРУЧЕННЫХ ВСТРЕЧНЫХ ПОТОКОВ**

Р.Р. Турубаев, А.В. Шваб

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. А.В. Шваб

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [roma.turubaev@gmail.com](mailto:roma.turubaev@gmail.com)

**NUMERICAL STUDY OF GAS ARODYNAMICS AT THE INTERACTION OF TWO SWIRLED  
COUNTER FLOWS**

R.R. Turubaev, A.V. Shvab

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Shvab

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [roma.turubaev@gmail.com](mailto:roma.turubaev@gmail.com)

**Abstract.** *This paper presents a numerical simulation of the aerodynamics of the gas flow in a vortex chamber in interaction of two swirled cross-currents with the aim of equalizing the centrifugal forces in the central region of vortex chamber applied to the problems of powders separation by fractional composition or the intensification of heat and mass transfer in chemical reactors.*

**Введение.** Известно, что закрученные течения в связи с их многочисленными практическими приложениями, широко используются в атомной, химической и других отраслях промышленности [1,2]. В настоящей работе проводится исследование закрученного течения в вихревой камере, показанное на рис.1. Вращающиеся газовые потоки из сечений В-В и Н-Н направляются к центру вихревой камеры с противоположных сторон, где образуют достаточно равномерную зону центробежных сил и затем газовые потоки покидают аппарат через сечения А-А и С-С.

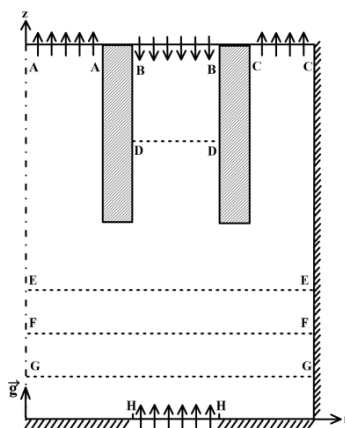


Рис.1. Схема вихревой камеры

Моделирование вязкого закрученного газа проводится в вихревой камере на основе уравнений Навье-Стокса в цилиндрической системе координат. В силу того, что скорости газа существенно меньше скорости звука, считается, что плотность газа постоянна и, учитывая неизменность параметров газа по

окружной координате, получим осесимметричную систему безразмерных дифференциальных уравнений для переноса импульса и уравнения неразрывности в виде:

$$\frac{\partial u_r}{\partial \tau} + \frac{\partial u_r^2}{\partial r} + \frac{\partial u_r u_z}{\partial z} + \frac{u_r^2}{r} - \frac{u_\varphi^2}{r} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} \right]; \quad (1)$$

$$\frac{\partial u_\varphi}{\partial \tau} + \frac{\partial u_r u_\varphi}{\partial r} + \frac{\partial u_z u_\varphi}{\partial z} + 2 \frac{u_r u_\varphi}{r} = \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial^2 u_\varphi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 u_\varphi}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\varphi}{\partial r} - \frac{u_\varphi}{r^2} \right]; \quad (2)$$

$$\frac{\partial u_z}{\partial \tau} + \frac{\partial u_r u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_z^2}{\partial z} + \frac{u_r u_z}{r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial^2 u_z}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial r} \right]; \quad (3)$$

$$\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{u_r}{r} = 0. \quad (4)$$

Здесь безразмерная форма уравнений получена с использованием масштаба длины – радиуса  $R_0$  вихревой камеры, скорости – средней входной скорости газа  $U_0$  через сечение В-В и постоянной плотности  $\rho$ , причем безразмерное давление имеет вид  $p = P/(\rho U_0^2)$  и критерий Рейнольдса  $Re = \rho U_0 R_0 / \mu$ .

**Численный метод решения.** Численное решение представленной системы уравнений проводилось в физических переменных скорость–давление, путем физического расщепления полей скорости и давления [3]. Согласно этому методу, уравнения (1) и (3), записанные в символическом виде и векторной форме, расщепляются на два уравнения:

$$\frac{V^+ - V^n}{\Delta \tau} = -\nabla p^n + F(V^+, V^n); \quad (5)$$

$$\frac{V^{n+1} - V^+}{\Delta \tau} = -\nabla(\delta p). \quad (6)$$

Здесь функция  $F$  представляет конвективные и диффузионные слагаемые уравнения переноса, верхний индекс “+” обозначает промежуточную сеточную функцию для вектора скорости и  $\delta p = p^{n+1} - p^n$  – поправку к давлению. Умножая уравнение (6) на градиент и, учитывая соленоидальность вектора скорости на  $(n + 1)$  временном слое, получим уравнение Пуассона для определения поправки к давлению:

$$\nabla^2(\delta p) = \frac{\nabla \cdot V^+}{\Delta \tau} \quad (7)$$

Решение стационарной задачи проводится методом установления по времени, поэтому соотношение (7) записывается в виде нестационарного дифференциального уравнения

$$\frac{\partial(\delta p)}{\partial \tau_*} - \nabla^2(\delta p) = -\frac{\nabla \cdot V^+}{\Delta \tau}, \quad (8)$$

где  $\tau_*$  – фиктивное время, исполняющее роль итерационного параметра. При решении уравнения (8) для шага по времени можно написать  $\Delta \tau_* = A \Delta \tau$ , причем значение постоянной  $A$ , как правило, меньше единицы и выбирается из условия более быстрого процесса сходимости.

**Результаты.** Некоторые результаты численного решения задачи показаны на рис.2. Для частного случая при наличии закрутки на входе в вихревую камеру и при отсутствии вращения внутренних перегородок на рис.2 показано распределение линий тока и изолиний окружной составляющей вектора

скорости. Из этих графиков видно, что в центральной области вихревой камеры наблюдается достаточно равномерная область закрученного течения. Необходимо отметить заметное увеличение окружной скорости вблизи левой перегородки, что объясняется сохранением импульса в окружном направлении при уменьшении радиуса и площади поперечного сечения.

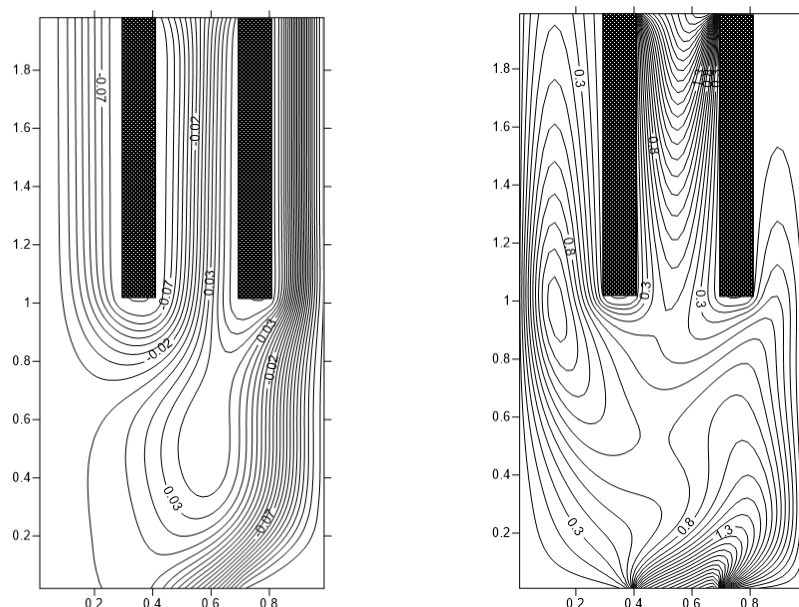


Рис. 2. Распределение изолиний функций тока (слева) и изолиний окружной составляющей вектора скорости (справа) в вихревой камере при параметрах течения  $R_e = 20$ ;  $R_{\omega 0} = 4$ ;  $R_{\omega 1} = 4$ ;  $R_{\omega d} = 0$

**Заключение.** Численные исследования, проведенные в оригинальной постановке задачи, показали перспективу в создании стабильного поля окружной составляющей скорости в центральной зоне вихревой камеры, а также зону повышенных центробежных сил в приосевой области вихревой камеры. Такая аэродинамическая картина закрученного потока является перспективной с точки зрения процессов сепарации и классификации дисперсной фазы в вихревой камере.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90135.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гупта А., Лилли Д., Сайред Н. Закрученные потоки. – М.: Мир, 1987. – 588 с.
2. Волков Н.С., Емельянов В.Н. Течения и теплообмен в каналах и вращающихся полостях. – М.: Физмалит, 2010. – 488 с.
3. Chorin A.J. Numerical solution of Navier-Stokes equation // Math. Comput. – 1968. – V. 22. – P. 745.

УДК 621.762 .34

**СТРУКТУРА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА, ПОДВЕРГНУТОЙ  
ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**С.В. Устюжанин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ф. Иванов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

Институт сильноточной электроники СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: [svu5@tpu.ru](mailto:svu5@tpu.ru)**STRUCTURE OF CERAMICS BASED ON BORON CARBIDE AFTER HIGH-SPEED  
THERMAL TREATMENT**

S.V. Ustyuzhanin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.). Yu.F. Ivanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Institute of High Current Electronics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia,

Tomsk, Akademicheskoy Avenue, 2/3, 634055

E-mail: [svu5@tpu.ru](mailto:svu5@tpu.ru)

**Abstract.** Boron carbide ceramics are produced by SPS sintering. The presence in the ceramic samples of particles of the second phase located at the joints of grain boundaries was revealed. High-speed thermal treatment of ceramics by a pulsed electron beam has been carried out. Revealed the dissolution of inclusions of the second phase.

**Введение.** Карбид бора, благодаря высоким значениям твердости (49,1 ГПа) и упругих постоянных (модуль упругости 450 ГПа) при низком удельном весе (2,52 г/см<sup>3</sup>) и высокой температуре плавления (2718 К), нашел широкое применение в качестве основы конструкционных материалов, применяемых в машиностроении, космической, ядерной и других отраслях, а также при производстве бронематериалов [1, 2]. Известно, что многократное повышение эксплуатационных характеристик керамических материалов, в том числе и керамики из карбида бора, может быть достигнуто созданием наноразмерной однородной структуры с предельно высокой плотностью [3]. Одним из быстро развивающихся методов модификации структуры металлов и сплавов, металлокерамических и керамических материалов, позволяющим формировать многофазные наноструктурированные поверхностные слои, является метод, основанный на использовании низкоэнергетических импульсных электронных пучков [4]. Сверхвысокие скорости (до 10<sup>9</sup> К/с) нагрева до температур плавления и последующего охлаждения тонкого поверхностного слоя материала (10<sup>-7</sup>–10<sup>-8</sup> м), формирование предельных градиентов температуры (10<sup>7</sup>–10<sup>8</sup> К/м), обеспечивающих охлаждение поверхностного слоя за счет теплоотвода в интегрально холодный объем материала со скоростью (10<sup>4</sup> – 10<sup>9</sup>) К/с создают условия для образования в поверхностном слое аморфной, нано- и субмикроразмерной структуры [4].

Целью работы является обнаружение и анализа закономерностей преобразования структуры и фазового состава поверхностного слоя керамики из карбида бора, облученной низкоэнергетическим импульсным электронным пучком.

**Экспериментальная часть.** Керамические образцы для исследований в форме диска диаметром 15 мм и толщиной 2,5 мм были изготовлены методом SPS спекания на установке Labox-1575 (Sinter Land) в Институте гидродинамики СО РАН (г. Новосибирск) при давлении прессования 30 МПа и температуре  $\sim 2223$  К. Для изготовления образцов был использован порошок  $B_4C$  субмикронных (средний размер частиц порошка 0,8 мкм) размеров с добавкой 10 мас. % нанопорошка карбида бора. После спекания для проведения дальнейших исследований образцы последовательно шлифовали и полировали алмазными пастами до шероховатости  $Ra \approx 0,025$  мкм. Одна часть образцов облучалась низкоэнергетическим импульсным электронным пучком. Облучение проводили на установке SOLO (ИСЭ СО РАН) при давлении остаточного газа (аргон) в рабочей камере  $10^{-2}$  Па пучком электронов со следующими параметрами: энергия электронов  $U = 15$  кэВ, плотность энергии пучка электронов  $15$  Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса 100 мкс, частота следования импульсов  $0,3$  с<sup>-1</sup>. Исследование морфологии, фазового и элементного состава керамики до и после облучения электронным пучком осуществляли, используя аналитическое оборудование Нано-центра Национального исследовательского Томского политехнического университета: сканирующий электронный микроскоп JEOL SEM-7500FA, дифрактометр Shimadzu XRD-7000, просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2100F.

**Результаты.** Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что в не облученных образцах керамики основной фазой является карбид бора состава  $B_{13}C_2$ , дополнительным (вторыми) фазами –  $CaB_6$  (1,5 %) и  $Fe_2B$  (0,2 %). Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии выявлено, что частицы вторых фаз расположены преимущественно в стыках границ зерен керамики (рис. 1а, включения указаны стрелками). Размеры частиц изменяются в пределах (300 – 700) нм. После облучения керамики импульсным электронным пучком относительное содержание вторых фаз изменилось:  $CaB_6$  (2,6 %) и  $Fe_2B$  (0,3 %).

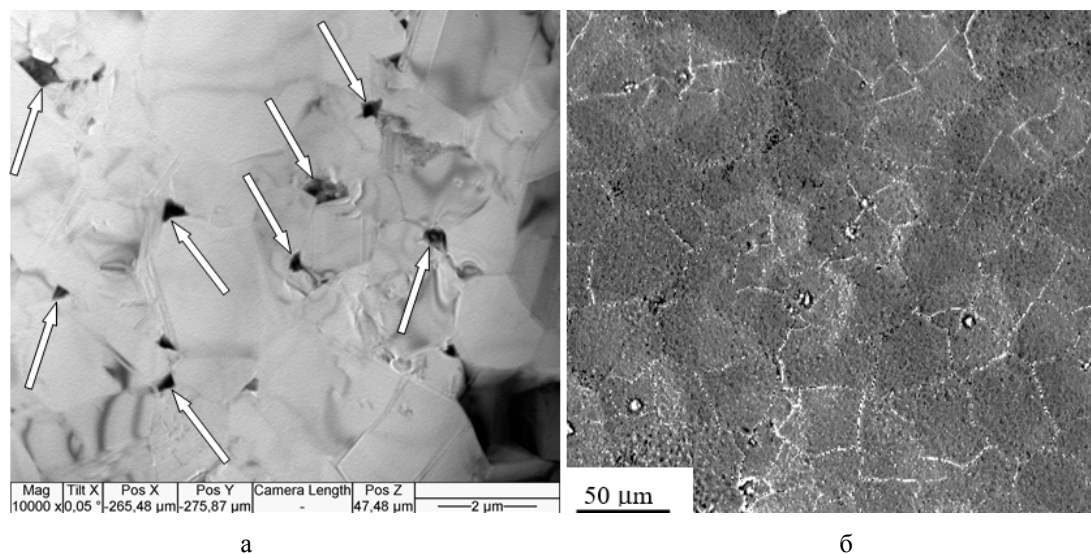


Рис. 1. Структура керамики  $B_4C$  в исходном состоянии (а) и облученной импульсным электронным пучком (б); изображения получены методами просвечивающей (а) и сканирующей (б) электронной микроскопии. На (а) стрелками указаны частицы второй фазы



Методами сканирующей (рис. 1б) и просвечивающей (рис. 2) электронной микроскопии установлено, что облучение керамики импульсным электронным пучком приводит, во-первых, к диспергированию частиц второй фазы. Размер частиц снижается до (30 – 100) нм (рис. 2). Во-вторых, частицы равномерно распределены вдоль границ зерен карбида бора, образуя протяженные прослойки (рис. 2б). Очевидно, что такое изменение структуры керамики будет способствовать снижению хрупкости и повышению коррозионной стойкости материала.

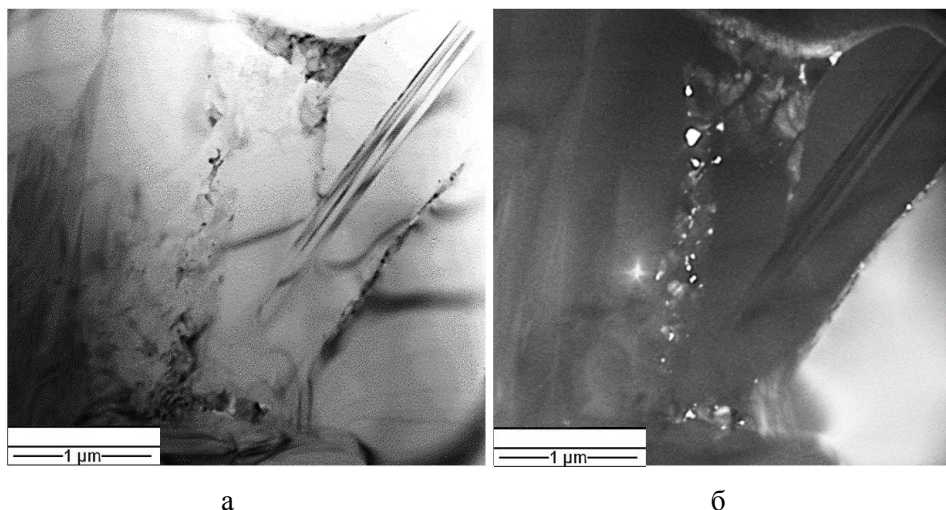


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры керамики на основе карбида бора, облученной импульсным электронным пучком; а – светлое поле; б – темное поле

**Заключение.** Установлено, что облучение поверхности керамики карбида бора импульсным электронным пучком в предплавильном режиме приводит к диспергированию включений второй фазы и равномерному их распределению вдоль границ зерен. Высказано предположение, что формирование подобной структуры будет способствовать повышению трещиностойкости исследуемой керамики.

Работа выполнена по теме Госзадание "Наука" FSWW-2020-0014(5.0017.Г.З.Б.2020) и при поддержке гранта РФФИ (проект №19-48-700010).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кислый П.С., Кузнецова М.А. Карбид бора. – Киев: Наукова думка, 1988. – 216 с.
2. Келина, И.Ю., Голубева Н.А., Ленский В.В. и др. Ударопрочные керамические материалы на основе SiC и  $B_4C$  // Вопросы оборонной техники: науч.-техн. сб. – Серия 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. – М.: НТЦ «Информтехника», 2012. – Вып. 1 (164) – 2 (165). – С. 59–69.
3. Иванов В.В., Кайгородов А.С., Хрустов В.Р. Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнитно-импульсного прессования нанопорошков // Российские нанотехнологии. – 2006. – № 1–2. – С. 201–207.
4. Ротштейн В.П., Проскуровский Д.И., Озур Г.Е., Иванов Ю.Ф. Модификация поверхностных слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками. – Новосибирск: СО РАН: Наука, 2019. – 348 с.



УДК 620.22 - 034

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОНЫ ГРАДИЕНТНОГО ПЕРЕХОДА AA7075/AA5356, ПОЛУЧЕННОГО  
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ**

В.Р. Утяганова, А.В. Филиппов, Н.Н. Шамарин

Научный руководитель: д.т.н. Н.Л. Савченко

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [filaret\\_2012@mail.ru](mailto:filaret_2012@mail.ru)

**ANALYSIS OF AA7075/AA5356 GRADIENT TRANSITION ZONE PRODUCED BY ELECTRON-  
BEAM ADDITIVE TECHNOLOGY**

V.R. Utyaganova, A.V. Filippov, N.N. Shamarin

Scientific Supervisor: Dr. N.L. Savchenko

Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055

E-mail: [filaret\\_2012@mail.ru](mailto:filaret_2012@mail.ru)

**Abstract.** *The systems Al-Zn-Cu-Mg / Al-Mg microstructure, composition, tensile strength, microhardness and corrosion resistance were studied. In the transition zone of the functionally-gradient material, a gradual decrease in the content of zinc and copper was noticed, as well as gradual increase in the content of Mg in the direction of sample construction with a transition from the Al-Zn-Cu-Mg system to Al-Mg. Due to the high magnesium concentration in the composition of the AA5356 alloy, the precipitation of particles of the intermetallic  $Mg_2Si$  predominated in the upper layers of the printed product. When testing the tensile, the fracture was concentrated in the upper layers of the resulting material, which fully corresponded to the composition of the AA5356 alloy.*

**Введение.** Структурно-неоднородные материалы, такие как композитные и полиметаллические изделия, полученные как из несмешивающихся, так и из смешиваемых компонентов, функционально-градиентные материалы (ФГМ) и покрытия, широко используются в различных приложениях, где необходимы комбинации характеристик или даже определенные синергические эффекты. ФГМ определяются как неоднородные объемные материалы со строго ориентированным градиентом состава, что подразумевает также постепенное изменение их физических и химических свойств. Эти материалы представляют особый интерес, поскольку их характеристики, такие как, например, механическая прочность, износостойкость и коррозионная стойкость, теплопроводность и т.д., могут быть адаптированы с использованием соответствующего метода легирования или диффузионного насыщения [1, 2]. Аддитивные процессы открывают потенциал для передовых инженерных приложений [3, 4] и подходят для создания ФГМ. Наиболее распространенными аддитивными процессами являются лазерные, дуговые и электронно-лучевые.

Электронно-лучевое аддитивное производство (ЭЛАП) не имеет зависимости от отражательной способности металла (сплава), а также не окисляет используемый материал в вакуумной камере. Более

того, ожидается, что предварительный нагрев, который обычно используется в ЭЛАП, позволит снизить остаточные напряжения, вызванные быстрым охлаждением. Технология ЭЛАП с подачей проволоки может быть более выгодной по сравнению с технологией нанесения порошкового слоя, поскольку она обеспечивает более высокие скорости осаждения с минимальными затратами на подготовку сырья, связанную с необходимостью использования порошков особого качества, обеззараживания и дегазации.

Сплавы Al-Zn-Mg-Cu, так и Al-Mg используются для изготовления деталей кузова, несущих конструкций, деталей двигателей внутреннего сгорания и т.д. Каждая система характеризуется своими преимуществами и недостатками. Например, высокое содержание магния, цинка и меди необходимо для обеспечения высокой прочности, но в то же время эти элементы оказывают вредное влияние на коррозионную стойкость. Решением этой проблемы может стать формирование градиента полностью плотного перехода зоны Al-Zn-Mg-Cu/Al-Mg с использованием электронно-лучевой аддитивной технологии.

Целью данной работы является изучение микроструктуры, механических свойств и коррозионной стойкости переходной зоны, образующейся между деформируемыми сплавами упрочняемыми термической обработкой AA7075 и не упрочняемыми термической обработкой AA5356 с использованием технологии аддитивной электронно-лучевой проволоочной печати.

**Экспериментальная часть.** Образцы напечатаны при использовании электронно-лучевой установки с применением проволоки 1,2 мм сплава AA5356 на подложке состава AA7075. Микроструктура исследована с использованием оптической (микроскоп LEXT OLS 4100) и растровой электронной микроскопии (микроскоп LEO EVO-50). Измерения микротвердости проводились на микротвердомере Duramin 5 при нагрузке 50 г. Идентификация фаз выполнялась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 с использованием излучения Co K $\alpha$ . Съемка ПЭМ (JEM-2100 at 200 kV) проходила в режиме светлого поля, картирования, микродифракции, с использованием режима ЭДС. Испытание на коррозию проводились в солевом растворе NaCl с концентрацией 3,5 об.% при выдерживании образца одни сутки.

**Результаты.** Переходная зона является широкой и характеризуется микроструктурой двух типов. Первый тип представлен зернами шириной 30-50 мкм и длиной 100-500 мкм. Они содержат практически однородно распределенные частицы интерметаллидов. Микроструктура второго типа состоит из крупных зерен неправильной формы длиной 100-200 мкм, с крупными частицами по границам зерен. Данный тип микроструктуры находится вблизи линии сплавления AA7075/AA5356. Микроструктура сплава состоит из крупных железистых и обедненных железом интерметаллических частиц, преимущественно расположенных на границах дендритов алюминия. Частицы, обедненные железом, показывают частичное растворение при повторном нагреве и переплаве наплавленных слоев сплава AA5356. Меньше зернограницных частиц обнаружено в слоях верхней переходной зоны, где содержание Mg было близко к характерному составу сплава AA5356.

Более высокое содержание Mg в верхней части зоны приводит к осаждению большего количества частиц Mg-Si. Несмотря на это, разрушение при растяжении локализуется в верхних слоях, которые практически полностью состоят из сплава аналогичного состава AA5356.

Химическая коррозия нижней переходной зоны связана с межкристаллитным растворением Fe-обедненных частиц. Слои верхней переходной зоны демонстрируют переход от межкристаллитной коррозии

на Fe-обедненных частицах к растворению Mg-Si, содержание которого увеличивается с увеличением содержания Mg. На рисунке 1 представлены изображения корродированных поверхностей образца.

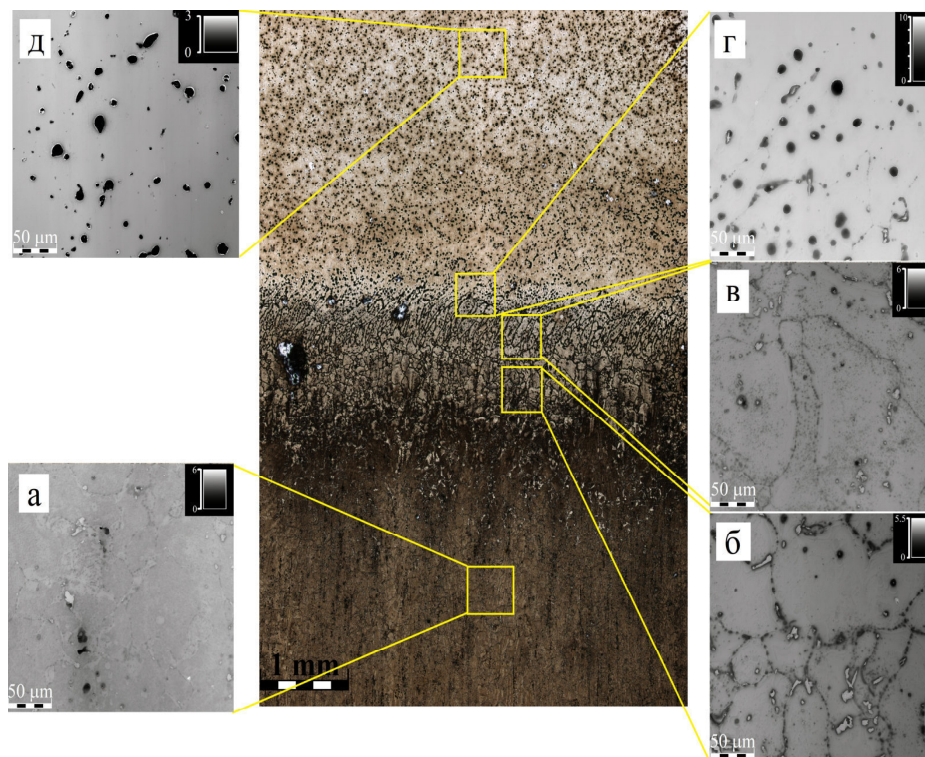


Рис. 1. Изображения корродированных поверхностей зон, напечатанного образца методом ЭЛАП AA7075/AA5356: AA 7075 (а), переходной зоны 1 (б), 2 (в) и 3 (г), AA 5356 (д)

**Заключение.** Градиентная переходная зона AA7075/AA5356 создана с использованием аддитивного производства с электронно-лучевой проволочной аддитивной технологией. Обнаружена интенсивная интегральная коррозия в растворе NaCl вблизи областей сплава AA7075.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90072.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loh G.H., Pei E., Harrison D., Monzón M.D. An overview of functionally graded additive manufacturing // Additive Manuf. – 2018. – V. 23. – P. 34-44.
2. Pompe W., Worch H., Epple M., Friess W., Gelinsky M., Greil P., Hempel U., Scharnweber D., Schulte K. Functionally graded materials for biomedical applications // Mater. Sci. Eng.: A. – 2003. – V. 362. – P. 40–60.
3. Monkova K., Zetkova I., Kučerová L., Zetek M., Monka P., Daňa M. Study of 3D printing direction and effects of heat treatment on mechanical properties of MS1 maraging steel // Arch. Appl. Mech. – 2019. – V. 89. – P. 791–804.
4. Tkac J., Samborski S., Monkova K., Debski H. Analysis of mechanical properties of a lattice structure produced with the additive technology // Compos. Struct. – 2020. – V. 242. – P. 112138.

УДК 669.24'295-620.181:548.55

**ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ В МАРТЕНСИТНОМ СОСТОЯНИИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И  
СЖАТИИ НА РАЗВИТИЕ B2-B19' МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СПЛАВЕ  $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$**

И.Д. Фаткуллин, А.И. Тагильцев

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: fatkullin\_92@mail.ru

**THE EFFECT OF STRESS-INDUCED MARTENSITE AGING IN TENSION AND COMPRESSION  
ON B2-B19' MARTENSITIC TRANSFORMATION IN  $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$  HIGH-TEMPERATURE SHAPE  
MEMORY ALLOY**

I.D. Fatkullin, A.I. Tagiltsev

Scientific Supervisor: Docent, Dr. E.Yu. Panchenko, Prof., Dr. Yu.I. Chumlyakov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: fatkullin\_92@mail.ru

**Abstract.** *In the present study, the effect of stress-induced martensite ageing on the two-way shape memory effect in aged at 773 K for 3 hours  $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$  polycrystals was investigated. It was found that stress-induced martensite aging at 433 K for 12 hours in  $\text{NiTiHf}$  polycrystals results in generation of uniaxial two-way shape memory effect of 2,3% in tension and -0,6% in compression*

**Введение.** В настоящее время «умные» материалы представляют большой интерес из-за их способности испытывать мартенситные превращения, а также из-за таких функциональных свойств, как сверхэластичность (СЭ) и эффект памяти формы (ЭПФ) [1]. Именно поэтому, такие материалы востребованы во многих сферах человеческой деятельности, например, авиа- и космическая отрасль, робототехника, медицина и т.д. Однако для широкого использования подобных материалов необходимым условием является проявление функциональных свойств при высоких (>373 К) температурах и в широком интервале. В то же время, свойство материала испытывать высокотемпературный двусторонний эффект памяти формы (ДЭПФ) открывает большие возможности по его использованию.

Из литературы известно [2], что старение в мартенсите под нагрузкой (СМН) оказывает большое влияние на проявление функциональных свойств материала вследствие химической либо механической стабилизации мартенсита. Химическая стабилизация мартенсита представляет собой процесс изменения ближнего порядка расположения атомов разного сорта и точечных дефектов в соответствии с симметрией мартенситной фазы при выдержке в мартенситном состоянии, тогда как механическая стабилизация мартенсита заключается в закреплении межфазных и двойниковых границ дислокациями и точечными дефектами [3, 4].

Однако, в данный момент нет работ по исследованию влияния СМН на проявление ЭПФ и ДЭПФ в поликристаллах  $\text{NiTiHf}$  с крупным размером зерна, поэтому целью данной работы является

исследование влияния СМН на закономерности развития термоупругих мартенситных превращений в состаренных при 773 К, 3 часа поликристаллах сплава  $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$  (ат. %) при деформации растяжением и сжатием.

**Материалы и методы исследования** Поликристаллы  $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$  (ат. %) получены электродуговой плавкой из компонентов высокой чистоты 99,99%. Образцы для деформации растяжением имели форму двусторонней лопатки и размеры  $20 \times 1,5 \times 2,5$  мм<sup>3</sup>, для деформации сжатием – форму параллелепипеда и размеры  $3 \times 3 \times 6$  мм<sup>3</sup>. Механические испытания проводились на специально сконструированной установке для измерения ЭПФ в циклах охлаждение/нагрев под постоянной растягивающей и сжимающей нагрузкой. Ошибка измерения составляла ~0,3% для деформации и 3 К для температуры.

СМН проведено следующим образом – сначала образец нагревали до 523 К в свободном состоянии, затем прикладывали нагрузку, далее образец охлаждался до температуры 348 К для индуцирования прямого МП, а после нагревался до температуры 433 К и выдерживался в течение 12 часов. После этого образец нагревали до температуры 523 К и снимали нагрузку. Такая температура выдержки (433 К) была выбрана исходя из того, что это максимальная температура, при которой возможно существование термоиндуцированного мартенсита при использованных приложенных напряжениях. В ходе проведения СМН была выбрана нагрузка 300 МПа для старения под растягивающей нагрузкой и -400 МПа для старения под сжимающей нагрузкой: такие напряжения были выбраны исходя из того, что при больших напряжениях для растягивающей нагрузки материал разрушается, а для сжимающей нагрузки необратимая деформация сильно увеличивается с ростом напряжений, тогда как величина обратимой деформации практически не изменяется.

**Результаты.** Экспериментально показано, что максимальная величина обратимой деформации в состаренных при температуре 773 К, 3 ч поликристаллах сплава  $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$  (ат. %), составила 5,7% при приложенных растягивающих напряжениях 300 МПа, в то время как минимальная величина – 2,9% при приложении сжимающей нагрузки -100 МПа. При сжатии максимальная величина деформации составляет -1,5% при приложенных -400 МПа, а минимальная – -0,25% при приложенных -50 МПа (Рисунок 1).

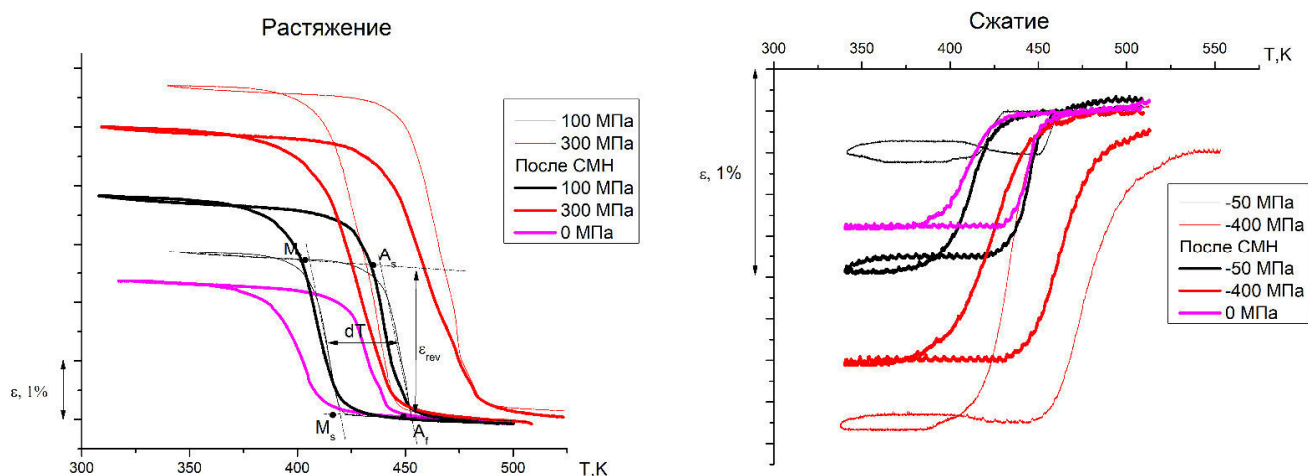


Рис. 1. Кривые  $\varepsilon(T)$  для состаренных при 773 К, 3 ч поликристаллов сплава  $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$  (ат. %) после дополнительного СМН при растяжении и сжатии



Известно [5], что в поликристаллах сплава NiTiHf возможно проявление ДЭПФ после дополнительных тренировок: деформация, которую удалось получить в поликристалле  $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$  (ат. %) при растягивающим ДЭПФ, составила 1,5% после экструзии и механических тренировок (100 циклов охлаждение/нагрев при постоянной приложенной нагрузке 150 МПа). Величина ДЭПФ в 3% при деформации кручением была достигнута после проведения большого количества циклов (1600 циклов охлаждение/нагрев при постоянной приложенной нагрузке 145 МПа) [6].

Известно, что СМН в значительной степени влияет на проявление функциональных свойств в материалах [4]. Поэтому для индуцирования ДЭПФ в текущей работе использовалось СМН. Экспериментально показано, что величина ДЭПФ, полученная после СМН, составила 2,3% при растяжении и -0,6% при сжатии. Причинами появления ДЭПФ в материале после СМН предположительно являются химическая стабилизация мартенсита, а также изменение совместности между ориентированным мартенситом и наноразмерными частицами Н-фазы, которая увеличивается во время СМН.

После СМН минимальная величина деформации составила 3,8% при приложенных 100 МПа при растяжении и -0,8% при приложенных -50 МПа при сжатии. Подобное увеличение деформации превращения при низких приложенных напряжениях связано с появлением в материале ДЭПФ, который при этом не оказывает влияния на максимальную величину деформации превращения: она составила 5% при приложении 300 МПа при растяжении и -1,2% при приложении -400 МПа при сжатии.

**Заключение.** В результате проведенных исследований получено, что в состаренных при 773 К, 3 ч поликристаллах сплава  $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{17.5}$  (ат. %), дополнительное проведение СМН при температуре 433 К под нагрузкой (300 МПа при растяжении и -400 МПа при сжатии) приводит к появлению высокотемпературного ( $T > 373$  К) ДЭПФ с величиной обратимой деформации 2,3% при растяжении и -0,6% при сжатии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsuka K. Shape memory materials // Cambridge University Press, 1998. – 284 p.
2. Ma J., Karaman I., Noebe R.D. High temperature shape memory alloys // International Materials Reviews. – 2010. – V. 55. – P. 257–315.
3. Kustov S., Pons J., Cesari E., Van Humbeeck J. Chemical and mechanical stabilization of martensite // Acta Materialia. – 2004. – V. 52. – P. 4547–4559.
4. Otsuka K., Ren X. Mechanism of martensite aging effects and new aspects // Materials Science and Engineering A. – 2001. – V. 312. – P. 207–218.
5. Atli K.C., Karaman I., Noebe R.D., Bigelow G., Gaydos D. Work production using the two-way shape memory effect in NiTi and a Ni-rich NiTiHf high-temperature shape memory alloy // Smart Materials and Structures. – 2015. – V. 24. – 125023.
6. Hayrettin C., Karakoc O., Karaman I., Mabe J.H., Santamarta R., Pons J. Two way shape memory effect in NiTiHf high temperature shape memory alloy tubes // Acta Materialia. – 2019. – V. 163. – P. 1–13.



УДК 67.017

**ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЫ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА  
ПРОПУСКАНИЯ ВИДИМОГО СВЕТА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИКАПРОЛАКТОНА**

Е.О. Филиппова, А.Д. Журавлева, Н.М. Иванова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ю. Крючков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: katerinabosix@mail.ru

**INFLUENCE OF ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA ON VISIBLE LIGHT TRANSMISSION  
COEFFICIENT CHANGE IN POLYCAPROLACTONE FILMS**

E.O. Filippova, A.D. Zhuravleva, N.M. Ivanova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. U.U. Kruchkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: katerinabosix@mail.ru

**Abstract.** *In this work, the effect of influence of atmospheric pressure plasma on visible light transmission coefficient change in polycaprolactone films was investigated. An analysis of the data showed that Treatment of the surface of polycaprolactone films with low-temperature plasma at atmospheric pressure for more than 60 s reduces the transmittance of visible light by 7% -10%.*

**Введение.** Поликопролактон являются наиболее перспективным биоразлагаемым полимером, используемыми в медицине в качестве шовного материала, костных пластинок, брюшных сеток, стентов, скэффолдов, а также для систем доставки лекарственных средств [1, 2]. Особый интерес представляет применение поликопролактона в роли имплантата для роговицы для лечения буллезной кератопатии [3]. Одним из основных требований к биodeградируемому материалу в качестве медицинского материала является смачиваемая его поверхность [2], которая достигается путем воздействия на полимер низкотемпературной плазмой атмосферного давления, а также оптическая прозрачность материала.

Таким образом, целью настоящего исследования является изучение влияние плазмы атмосферного давления на изменение коэффициента пропускания видимого света тонких пленок на основе поликапролактона.

**Материалы и методы исследования.** Исходные образцы пленок были получены в результате растворения поликапролактона (Нидерланды) в трихлорметане ( $\text{CHCl}_3$ ) (Экрос, Россия). Через 48 часов, после испарения растворителя, сформированные полимерные пленки удаляли из чашки Петри.

Модификацию поверхности полученных пленок проводили с использованием экспериментальной установки низкотемпературной плазмы атмосферного давления (ТПУ). Время воздействия плазмой составило 30, 60, 90 с.

Степень кристалличности определялся с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Термограммы получались с использованием прибора ТГ/ДСК/ДТА термоанализатора SDTQ 600 (Thermo Electron Corp, ТПУ). Анализ дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

проводился при следующих условиях: температурный интервал –  $(25 - 250)^{\circ}\text{C}$ , скорость нагрева –  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , атмосфера – воздух.

Измерение коэффициентов пропускания видимого света  $\tau$  от длины волны  $\lambda$  производилось с помощью флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer в диапазоне длин волн 380–760 нм. В качестве источника излучения использовалась импульсная ксеноновая лампа с длительностью импульса 2 мкс, эквивалентной мощностью до 75 кВт и частотой следования световых импульсов 80 Гц. Спектральная ширина щели – 1,5 нм. Абсолютная погрешность установки длин волн монохроматора составляла – 1,5 нм. Съемка спектров пропускания проводилась не менее трех раз для каждой группы образцов.

Для статистического анализа полученных результатов исследований применялся статистический пакет IBM SPSS Statistics 20. Для описания количественных переменных рассчитывались их средние значения, среднеквадратические отклонения, максимальные и минимальные значения. Различия между группами рассчитывали методом t-критерия Стьюдента для независимых выборок. Различия считались статистически значимыми при  $p < 0,05$ .

**Результаты.** Согласно полученным результатам (рис. 1) максимальное значение коэффициента пропускания спектра видимого излучения исходных плёнок наблюдался при  $\lambda = 700$  нм и находился в области (56-57)%. Воздействие низкотемпературной плазмы атмосферного давления при 60 секунд экспозиции снижало  $\tau$  исходных образцов в среднем на 7%. Стоит отметить, что увеличение времени плазменного воздействия приводило к смещению области пропускания пленок поликапролактона до 25% ( $\lambda = 400$  нм) – 40% ( $\lambda = 700$  нм) (рис. 1).

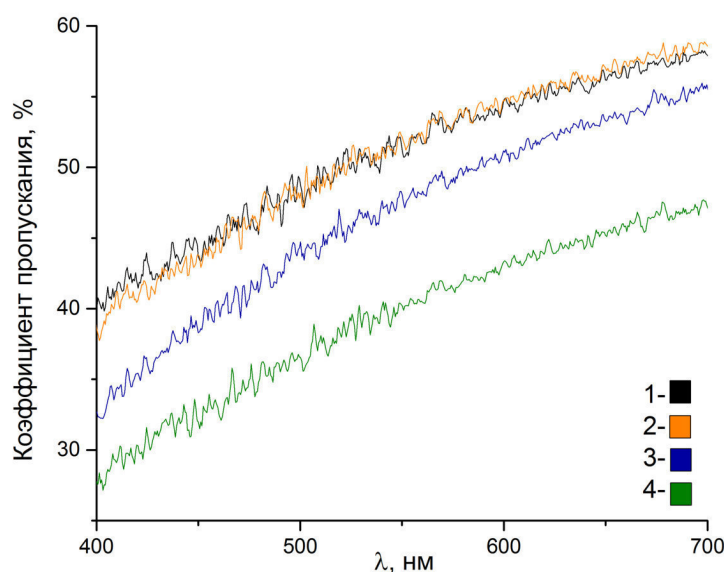


Рис. 1. Спектры светопропускания плёнки поликапролактона:

1 - исходные; 2 - плазма 30с, 3 - плазма 60с, 4 - плазма 90с

Степень кристалличности полученной пленки поликапролактона составило 27,5%. Анализ ДСК термограмм до и после воздействия низкотемпературной плазмой при экспозиции 30с на полимерные плёнки показал отсутствие значительных сдвигов температуры плавления, что свидетельствовало об отсутствии выраженных реакций сшивания или разрушения в цепи полимера [4]. Степень

кристалличности материала составила 24%, что на 3,5% меньше исходного значения. Подобные явления, как показывают литературные данные, связаны с ослаблением реакции ионизации в полимерной цепи, возникающие при изменении кристалличности полимера и его средней молекулярной массы [5, 6]. Однако, согласно полученным результатам данной работы, с увеличением времени плазменной обработки поверхности (60 с и выше) кристалличность полимера увеличивается до 40,3%.

При кристаллизации полимера образуются анизотропные структуры – сферолиты, размером более 100 нм, вносящие основной вклад в рассеяние света и являющиеся одной из главных причин недостаточности прозрачности материала [7, 8]. Интенсивность рассеянного света снижается с уменьшением степени кристалличности и среднего размера сферолитов. Таким образом, возможное образование сферолитов в структуре полимера в результате плазменной обработки способствует снижению коэффициента пропускания  $\tau(\lambda)$ .

**Заключение.** В результате проведенных исследований выявлено, что обработка поверхности пленок поликапролактона низкотемпературной плазмой атмосферного давления более 60с снижает коэффициент пропускания видимого света на 7%-10%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-08-00648.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heeren T., Holz F. G., Löffler K. U. Bullous keratopathy // *Ophthalmology*. – 2013. – Vol. 110. – P. 1069-1072.
2. Ershuai Z., Chuanshun Z., Jun Y., Hong, S., Xiaomin Z., Suhua L., Yonglan W., Lu S., Fanglian Y. Electrospun PDLA/PLGA composite membranes for potential application in guided tissue regeneration // *Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 58. – P. 278 – 285.
3. Bredow L., Schwartzkopff J., Reinhard T. Regeneration of corneal endothelial cells following keratoplasty in rats with bullous keratopathy // *Molecular Vision*. – 2014. – Vol. 20. – P. 683–90.
4. Delpouve N. Water barrier properties in biaxially drawn poly (lactic acid) films // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – Vol. 116, №. 15. – P. 4615-4625.
5. Takeuchi N. Cellular compatibility of a gamma-irradiated modified siloxane-poly (lactic acid)-calcium carbonate hybrid membrane for guided bone regeneration // *Dental Materials Journal*. – 2011. – P. 1109210186-1109210186.
6. Savaris M., Dos Santos V., Brandalise R.N. Influence of different sterilization processes on the properties of commercial poly (lactic acid) // *Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 69. – P. 661-667.
7. Серова В.Н. Полимерные оптические материалы. - СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 284 с.
8. Сперантская Т.А., Тарупина Л.И. Оптические свойства полимеров. - Л: Химия, 1976. – 136 с.

УДК 53.096

**АНАЛИЗ СОСТАВА ОСТАТОЧНЫХ ГАЗОВ В ВАКУУМНОЙ КАМЕРЕ  
ИМПУЛЬСНОГО УСКОРИТЕЛЯ**Д.С. Флусова, Д.К. Чумаков

Научный руководитель: с.н.с, к.ф.-м.н. Г.Н. Дудкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [dsf7@tpu.ru](mailto:dsf7@tpu.ru)**THE MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS OF RESIDUAL GASES IN PULSED ACCELERATOR  
VACUUM CHAMBER**D.S. Flusova, D.K. Chumakov

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. G.N. Dudkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [dsf7@tpu.ru](mailto:dsf7@tpu.ru)

**Abstract.** *In accelerator experiments the control of residual atmosphere composition inside the vacuum chamber is necessary. The operative control over the content of gases may be performed using mass-spectrometers. In this report, the results of separate residual gases content inside the vacuum chamber are presented in evolution over time.*

**Введение.** При изучении на ускорителях реакций синтеза легких ядер в астрофизической области энергий (порядка единиц - десятков кэВ в с.ц.и.), особые требования к чистоте остаточной атмосферы вакуумной камеры накладывает малая величина сечений этих реакций. Так, например, в диапазоне единиц-десятков кэВ в с.ц.и. для реакций  $p + t \rightarrow {}^4\text{He} + \gamma$ ;  ${}^3\text{He} + t \rightarrow {}^6\text{Li} + \gamma$  сечения не превышают сотен нанобарн [1, 2]. В случае использования твердотельных мишеней на ускорителях с импульсным режимом работы, происходит распыление материала мишени под действием ускоренного пучка падающих ионов. Таким образом, в атмосферу вакуумной камеры могут попасть легкие ядра имплантированных в мишень элементов (например, тритий из тритированных мишеней), а также осажденные газы и примеси – азот, кислород, углерод. Будучи ускоренными при работе ускорителя, эти сторонние ядра способны вызывать протекание нежелательных побочных реакций – например, реакций с выходом нейтронов  $t + t \rightarrow {}^4\text{He} + nn$ ;  $t + t \rightarrow {}^5\text{He} + n$  [2]. Появление нейтронного фона в результате протекания таких реакций может значительно осложнить получение достоверных экспериментальных данных о выходе исследуемых реакций, привести к активации окружающих материалов, выходу из строя аппаратуры. В связи с этим, необходимо оперативно оценивать состав газов в вакуумной камере до начала и во время проведения эксперимента.

**Экспериментальная часть.** Экспериментальные исследования реакций синтеза легких ядер в астрофизической области энергий (единицы – десятки кэВ в с.ц.и.) проводятся на импульсном холловском ускорителе ионов ИДМ-40 с использованием мишеней из тритида титана на молибденовой подложке. Перед началом работы вакуумная камера откачивается до  $9 \cdot 10^{-7}$  Торр с помощью системы из форвакуумного, турбомолекулярного и криогенного насосов. Затем, при подаче ускоряющего импульса,

в область ударной катушки вводится рабочий газ (водород или гелий-3), после чего ионизируется вихревым электрическим полем, индуцированным при подаче тока на ударную катушку. В дальнейшем, ионы ускоряются в межэлектродном промежутке и падают на мишень из тритида титана, нанесенную на молибденовую подложку методом Сивертса.

Таким образом, в диапазоне 1-6 а.е.м. в камере могут находиться следующие газы: единожды ионизованные водород H, дейтерий  $^2\text{H}$  (как примесь в напускаемом водороде), тритий  $^3\text{H}$  (выбиваемый в результате распыления мишени при падении на нее ускоренных ионов водорода) и их молекулярные комбинации; гелий-3 (результат  $\beta$ -распада трития), дважды ионизованный углерод, осколки органических соединений.

Для контроля состава остаточных газов на ускорителе ИДМ-40 применяется квадрупольный масс-спектрометр Extort XT100, достаточно компактный для установки на ускорителе. Разрешающая способность 1 а.е.м. на 10% высоты пика не гарантирует различение близко лежащих линий (например, трития и гелия-3), но позволяет получить информацию о парциальных давлениях газов на целых числах а.е.м. Ионизация анализируемых проб газа производится электронами с энергией 70 эВ.

Определение состава газов, парциального давления трития представляет сложность без математической обработки масс-спектра. Более точно установить выход трития из мишени в результате распыления поверхности ионами водорода можно, анализируя масс-спектр после полного дневного рабочего сеанса. Кроме того, эволюцию всей системы газов в вакуумной камере можно определить, установив вклад криогенного и турбомолекулярного насосов по отдельности.

В связи с этим, было предложено провести ряд экспериментов с различными условиями снятия масс-спектров: в рабочем состоянии (оба насоса функционируют); с перекрытым криогенным насосом; с перекрытым турбомолекулярным насосом; с отключенным криогенным и перекрытым турбомолекулярным насосами.

Анализ полученных масс-спектров был произведен с помощью скрипта, написанного на языке Python с использованием библиотек NumPy и SciPy. Скрипт включает в себя автоматизированное извлечение из файла масс-спектра даты, времени и длительности снятия спектра, а также самих данных. Данные затем подвергались обработке набором гауссианов таким образом, чтобы итоговый приведенный  $\chi^2$  был минимальным. Площади под гауссианами, соответствующими отдельным пикам, записывались в отдельный файл-таблицу, где значения площадей ставились в соответствие отдельному спектру, снятому в ходе эксперимента. Таким образом, по изменению значений площадей под пиками можно было установить ход изменений в составе газов внутри вакуумной камеры.

Скрипт позволяет производить обработку поступающих масс-спектров в режиме реального времени. Наконец, для большей наглядности, полученные масс-спектры и результаты обработки экспериментальных данных гауссианами были отображены графически в линейной и полулогарифмической (по парциальным давлениям) шкалам и сведены в анимацию, показывающую визуально изменение состава газов в вакуумной камере.

**Результаты.** Полученные в ходе экспериментов масс-спектры были подвергнуты обработке скриптом, после чего значения площадей под пиками были сведены в отдельные таблицы по каждому эксперименту.

В первом эксперименте были получены «опорные» спектры, соответствующие нормальному режиму работы вакуумной системы – со временем парциальное давление газов падало.

Во втором эксперименте криогенный насос был отключен и перекрыт; работал только турбомолекулярный насос. В этом случае также наблюдалось постепенное снижение парциального давления для всех пиков, увеличения давления для атомарного или молекулярного водорода не наблюдалось. Это связано с тем, что затвор, соединяющий криогенный насос и вакуумную камеру, был перекрыт – соответственно, газы, выходящие из криопанели по мере ее нагрева, не могли попасть в камеру. В то же время, на 3 а.е.м. наблюдалось незначительное увеличение, потенциально связанное с измерением значений давления около предела чувствительности масс-спектрометра. Если же принимать его во внимание, то оно может свидетельствовать о малой пригодности турбомолекулярных насосов для откачки гелия-3.

В третьем эксперименте работал только криогенный насос, а турбомолекулярный был перекрыт. Полученные результаты мало отличаются от представленных в первом эксперименте – наблюдалось общее снижение парциального давления газов. Исходя из этого, можно заключить о максимальной эффективности криогенного насоса при откачке легких газов.

В последнем, четвертом эксперименте криогенный насос был отключен и постепенно нагревался при отсеченном с помощью затвора турбомолекулярном насосе. В этом случае со временем и, соответственно, ростом температуры криопанелей, росло парциальное давление на 2 а.е.м, что соответствовало молекулярному водороду; соотношение «молекулярный водород – атомарный водород» увеличивалось. В дальнейшем, при температурах криопанелей свыше 50 К наблюдались хорошо аппроксимируемые гауссианами пики на 3 и 6 а.е.м, превышающие по амплитуде предел чувствительности масс-спектрометра.

**Заключение.** В результате анализа с помощью выделения пиков гауссовской формы масс-спектров, полученных в ходе серий экспериментов, была установлена оценочная зависимость содержания газов в вакуумной камере от условий откачки. Так, в результате отключения криогенного насоса, по мере его нагревания увеличивается парциальное давление молекул водорода  $H_2$ , стекающих по мере разморозки криопанели обратно в камеру. То же касается и трития, однако в этом случае помимо увеличения давления на 6 а.е.м., происходит рост давления на 3 а.е.м., вызванный возвратом атомов гелия-3 и диссоциацией молекул трития. Точное установление эволюции состава газов с имеющейся точностью масс-спектрометра невозможно и потребует либо решения кинетического уравнения системы, либо применения более сложных систем (например, tandemных масс-спектрометров).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bystritskii V.M. et al. Effect of pd and dd Reactions Enhancement in Deuterids  $TiD_2$ ,  $ZrD_2$  and  $Ta_2D$  in the Astrophysical Energy Range // *Physics of Particles and Nuclei: Scientific Journal*. – 2016. – Vol. 13, No. 1. – P. 79-97.
2. Bystritsky V.M. et al. Pulsed ion hall accelerator for investigation of reactions between light nuclei in the astrophysical energy range // *Physics of Particles and Nuclei: Scientific Journal*. — 2017. — Vol. 48, Iss. 4. – P. 659–679.



УДК 538.911

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ  
В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ VT16**

А.О. Хованова

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Г.П. Грабовецкая

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [anastasia\\_khovanova@mail.ru](mailto:anastasia_khovanova@mail.ru)

**INFLUENCE OF HYDROGEN ON FORMATION OF THE ULTRA-GRAIN STRUCTURE IN  
THE TITANIUM ALLOY VT16**

A.O.Khovanova

Scientific Supervisor: Dr. G.P. Grabovetskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [anastasia\\_khovanova@mail.ru](mailto:anastasia_khovanova@mail.ru)

**Abstract.** *The electron microscopic methods were used to study the formation of an ultrafine-grained structure in VT16 titanium alloy by pressing using reversible doping with hydrogen. It is shown that the presence in the solid solution of 0.15 wt. % of hydrogen makes it possible to form an ultrafine-grained structure in VT16 alloy with a greater dispersion of elements and increased strength characteristics compared to an unalloyed hydrogen alloy.*

**Введение.** В настоящее время наиболее перспективными конструкционными материалами являются титановые сплавы. Вследствие высокой коррозионной стойкости, биосовместимости и низкой плотности эти сплавы широко используются в различных областях производства. Однако титановые сплавы имеют недостаточную прочность, поэтому вопрос об улучшении прочностных характеристик особенно важен. Одним из методов повышения механических свойств титановых сплавов является измельчение зерен до нано – и/или субмикронного размера с использованием интенсивной пластической деформации. Однако уменьшение размера зерен приводит к росту поглощения титаном и его сплавами водорода. Водород оказывает отрицательное влияние на пластичность титановых сплавов. При комнатной температуре это связано, прежде всего, с образованием гидридов. При повышенных температурах гидриды (выше 623 К) полностью растворяются в сплавах титана. Однако, свободный водород, обладая высокой диффузионной подвижностью в металлах, может перераспределяться в объеме под действием полей упругих напряжений, образуя в наиболее напряженных участках скопления и поры, повышая тем самым вероятность преждевременного разрушения металла. Целью данной работы является исследование влияния присутствия водорода в твердом растворе на механические свойства ультрамелкозернистого (УМЗ) титанового сплава системы Ti-Al-V-Mo (BT16) при температурах 293 и 973 К.

**Экспериментальная часть.** Для исследования был выбран двухфазный ( $\alpha+\beta$ ) титановый сплав системы Ti-Al-V-Mo с содержанием основных легирующих элементов в мас. %: Al – 3.1, V – 4.5, Mo – 4.9. В исходном состоянии сплав является крупнозернистым и содержит 0,002 мас. % водорода. В

сплаве присутствует значительное количество  $\beta$  – стабилизаторов (Мо и V), поэтому объемная доля  $\beta$ -фазы в этом сплаве достигает 22%.

Для формирования УМЗ состояния в исследуемом сплаве использовали метод прессования со сменой оси деформации и постепенным понижением температуры. Перед прессованием часть заготовок сплава диаметром 20 мм и высотой 35 мм была наводорожена до 0,15 мас.% (далее сплав ВТ16-0,15Н). Наводороживание проводили в аппарате типа Сиверста при температуре 873 К и давлении 1 атм. Прессование осуществляли на воздухе в изотермических условиях в 2 цикла при температурах 923 и 823К. Каждый цикл состоял из трех сжатий во взаимно перпендикулярных направлениях. Деформация заготовки за одно сжатие составляла 50%. Перед прессованием сплавы ВТ16 и ВТ16-0,15Н были закалены от температур 1068 и 923 К соответственно. Структуру УМЗ сплава исследовали с помощью электронного микроскопа марки JEM-2100. Для исследования структуры были приготовлены фольги методом механического шлифования и последующей электролитической полировки. Размеры структурных элементов определяли по темнопольным изображениям микроструктуры стандартным методом секущей. Испытания на растяжение проводили в вакууме при температурах 293 и 873 К в установке ПВ-3012М с автоматической записью кривой растяжения в координатах нагрузка-время. Для исследования механических свойств были использованы образцы в виде двойной лопатки. Начальная скорость растяжения составляла  $6,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

**Результаты.** После прессования по указанному выше режиму в сплавах ВТ16 и ВТ16-0,15Н формируется двухфазная ( $\alpha+\beta$ ) УМЗ зеренно-субзеренная структура. На рис. 1 и 2 представлено типичное электронно-микроскопическое изображение структуры УМЗ сплавов ВТ16 и ВТ16-0,15Н. На светлопольном изображении УМЗ структуры (рис. 1, а и 2, а) виден сложный деформационный контраст, не позволяющий различить элементы структуры. На электронограммах такой структуры (площадь апертурной диафрагмы  $\sim 1,6 \text{ мкм}^2$ ) наблюдается значительное количество рефлексов, расположенных по окружности, что свидетельствует о значительном количестве зерен в единице объема. На темнопольном изображении (рис.1, б и 2, б) достаточно хорошо видны отдельные элементы структуры. Средний размер элементов структуры сплавов ВТ16 и ВТ16-0,15Н, определенный по темнопольному изображению, составляет 0,45 и 0,26 мкм соответственно.

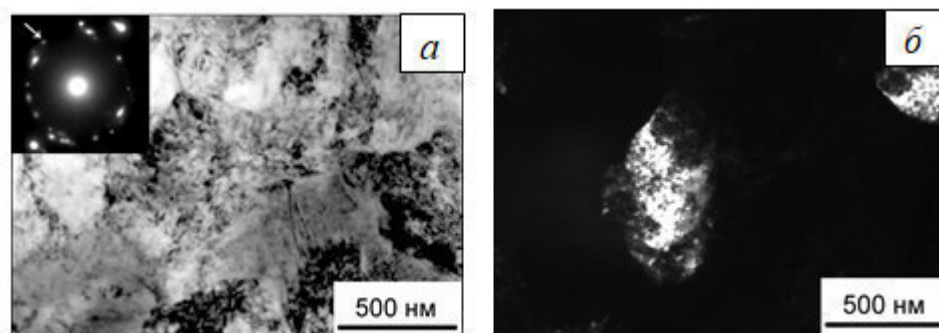


Рис. 1. Типичное электронно-микроскопическое изображение микроструктуры сплава ВТ16:

а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

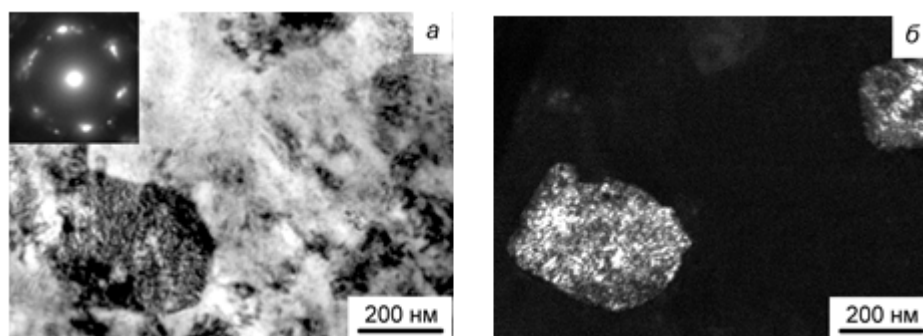


Рис. 2. Типичное электронно-микроскопическое изображение микроструктуры сплава VT16-0,15H:  
а – светлпольное изображение; б – темнопольное изображение

Методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что оба сплава после прессования являются двухфазными, содержащими  $\alpha$  и  $\beta$  фазы титана. Объемная доля  $\beta$ -фазы в сплавах VT16 и VT16-0,15H составляет 35 и 42 об.% соответственно. Водород в обоих сплавах после прессования находится в твердом растворе.

Из данных таблицы 1 видно, что присутствие водорода в твердом растворе незначительно влияет на прочностные свойства сплава при комнатной температуре, но увеличивает значение однородной деформации и общей деформации до разрушения. При повышенной температуре в условиях сверхпластичности присутствие водорода повышает прочностные свойства сплава VT16-0,15H и уменьшает величину деформации до разрушения. Исследование деформационного рельефа поверхности образцов после растяжения при температуре 873 К показало, что присутствию водорода в твердом растворе препятствует развитию основного механизма сверхпластической деформации – зернограничного скольжения и способствует образованию трещин.

Таблица 1

Механические свойства титановых сплавов VT16 и VT16-H УМЗ состоянии  
при температурах 293 и 873 К

Материал	T, К	$\sigma_{0.2} \pm 50$ , МПа	$\sigma_B \pm 50$ , МПа	$\epsilon_B$ , %	$\delta \pm 1$ , %
УМЗ VT16-0,002H	293	1139	1209	1	11
УМЗ VT16-0,15H		1131	1234	2,8	14
УМЗ VT16-0,002H	873	127	137	21	710
УМЗ VT16-0,15H		149	175	12	450

**Заключение.** Проведенные исследования показывают, что присутствие водорода в твердом растворе в ультрамелкозернистом сплаве VT16 в количестве ~0,15 мас. % в процессе растяжения при температуре 293 К подавляет развитие локализации деформации на макроуровне, что приводит к повышению его однородной деформации и общей деформации до разрушения. В условиях сверхпластического течения присутствие водорода снижает устойчивость ультрамелкозернистого сплава VT16 к локализации деформации на макроуровне и величину деформации до разрушения.

УДК 621.9.048.7 + 539.512.

**СТРУКТУРА БРОНЗ СИСТЕМ CU-AL И CU-AL-SI НАПЕЧАТАННЫХ МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Е.С. Хорошко, Н.Н. Шамарин, А.В. Филиппов

Научный руководитель: д.т.н. Е.А. Колубаев

Институт Физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [eskhoroshko@gmail.com](mailto:eskhoroshko@gmail.com)

**STRUCTURE OF BRONZE SYSTEMS CU-AL AND CU-AL-SI PRINTED BY ELECTRON BEAM  
ADDITIVE MANUFACTURING**

E.S. Khoroshko, N.N. Shamarin, A.V. Filippov

Scientific Supervisor: Dr. E.A. Kolubaev

Institute for Physics of Strength and Material Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii ave., 634055

E-mail: [eskhoroshko@gmail.com](mailto:eskhoroshko@gmail.com)

**Abstract.** *In this paper, we consider the features of the formation of structures in the bronze systems copper-aluminium, copper-aluminum-silicon, which are formed as a result of the multiwire technology of electron-beam additive manufacturing. Metallography was used to study typical structural elements. Research is focused on identifying grains of different phases in the longitudinal and cross sections of the samples. Based on the studies performed, differences in the structure and phase composition for the systems Cu-Al and Cu-Al-Si under consideration were established.*

**Введение.** Электронно-лучевая печать является бурно развивающимся направлением аддитивного производства разнообразных изделий для современной промышленности [1, 2]. Вместе с тем, на сегодняшний день отсутствует систематизированная информация о выборе технологических режимов и условий для формирования широкого круга металлов и сплавов, применяющихся в машиностроении, судостроении, авиации и ракетостроении. От выбранных режимов печати зависит структурное состояние напечатанных образцов. Изменяя тепловложение, можно добиться изменения размеров зерна и химического состава материала.

В судостроении и машиностроении широко применяются разнообразные медные сплавы. Алюминиевые бронзы используются в тех случаях, в которых необходимо обеспечить высокую коррозионную стойкость и защиту от износа элементов корпусов и механизмов. Вместе с тем, получение изделий из алюминиевой бронзы сопряжено с большими технологическими трудностями из-за высокой реакционной способности алюминия в расплаве. Следовательно, для получения качественных сплавов требуется рационально подбирать условия и режимы электронно-лучевой печати.

Целью данной работы является изучение особенностей формирования структур в бронзах систем медь-алюминий, медь-алюминий-кремний, которые образуются в результате печати тонкостенных образцов с

применением мультитрассовой технологии электронно-лучевого аддитивного производства. Исследования сосредоточены на выявлении зерен разных фаз в продольном и поперечном сечениях образцов.

**Экспериментальная часть.** Формирование медных сплавов систем Cu-Al и Cu-Al-Si осуществлялось методом электронно-лучевого аддитивного производства в ИФПМ СО РАН. Для получения сплавов использовались проволоки сплавов БрА7, БрКМц 3-1 и технически чистого алюминия. Печать осуществлялась с использованием двух трассовых податчиков. В зону печати проволоки подавались в соотношении 10:1 об. %, где 10 об. % это бронза, а 1 об. % – алюминий. Печать велась на стальной подложке с охлаждением стола. Металлографические исследования проводили для всех исследуемых образцов в продольном и поперечном сечениях, относительно траектории формирования слоев при 3D-печати. Для оценки содержания химических элементов использовался метод энергодисперсионного спектрального анализа.

**Результаты.** На рис. 1 представлены металлографические изображения структуры напечатанной алюминиевой бронзы системы Cu-Al в двух сечениях. Рассматриваемый образец содержит 23 ат. % алюминия, что по диаграмме фазовых состояний для системы Cu-Al указывает на формирование в основном зерен  $\beta$ -фазы. В нижней части образца наблюдается тонкая область (толщиной  $\sim 15$  мкм) на границе сплавления бронзы со стальной подложкой. Затем формируются зерна с неравномерной огранкой и средним размером порядка 150 мкм. В средней части сформировались вытянутые дендритные зерна шириной порядка 1-2 мм. По мере увеличения высоты стенки происходит увеличение ширины (вплоть до 5 мм) этих зерен.

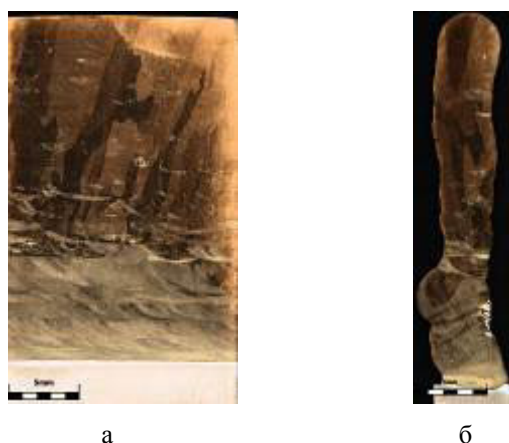


Рис. 1. Структура напечатанной алюминиевой бронзы Cu-23 ат. % Al  
в продольном (а) и поперечном (б) сечениях

На рис. 2 представлены металлографические изображения структуры напечатанной алюминиевой бронзы системы Cu-Al-Si в двух сечениях. Рассматриваемый образец содержит 9 ат. % алюминия, 5,5 ат. % кремния и 0,9 ат. % марганца, что по диаграмме фазовых состояний для системы Cu-Al-Si указывает на формирование в основном зерен  $\alpha$ -фазы. В нижней части образца сформировался толстый слой, состоящий из бронзы и большого количества интерметаллидов. В нижней части наблюдаются небольшие дендритные зерна шириной 100 мкм и длиной порядка 1 мм. В средней части стенки вместе с дендритами встречаются отдельные зерна почти равноосной формы со средним размером около 75 мкм. В верхней части повторяется картина, наблюдавшаяся в середине образца, но также произошло небольшое увеличение размеров зерна.



Рис. 2. Структура напечатанной алюминиевой бронзы  $\text{Cu-9 ат. \% Al - 5,5 ат. \% Si - 0,9 ат. \% Mn}$  в продольном (а) и поперечном (б) сечениях

По приведенным данным видно, что несмотря на различия в фазовом и химическом составе для рассматриваемых образцов имеется общая тенденция, заключающаяся в увеличении размеров зерна в верхних слоях напечатанных стенок. Это связано с особенностями изменения теплоотвода при печати разных по высоте слоев в условиях вакуума и применения водоохлаждаемого стола. В нижних слоях кристаллизация происходит быстрее за счет более интенсивного охлаждения и в результате формируются более мелкие зерна. В верхних слоях происходит более значительный разогрев материала из-за этого увеличивается размер ванны расплава и области термического нагрева. В результате кристаллизация происходит медленнее и начинается процесс собирательной кристаллизации, который способствует более направленному формированию дендритных зерен и увеличению их размеров в направлении преимущественного роста. Также общим фактом является отсутствие дефектов в виде пор или трещин, типичных для материалов, полученных методами аддитивного производства.

**Заключение.** В результате проведенных исследований установлено, что в процессе электронно-лучевой печати могут быть сформированы тонкостенные образцы бронз систем Cu-Al и Cu-Al-Si с бездефектной структурой. На основе выполненных исследований установлены различия в структуре и фазовом составе для рассматриваемых систем. Применение мультитровольной технологии позволяет добиться формирования бронз разного химического и фазового состава, что открывает большие возможности для использования этой технологии в современном машиностроении. Дальнейшим направлением работы является исследование эксплуатационных свойств (износостойкости и коррозионной стойкости) рассматриваемых образцов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90130.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf T, Fu Z, Körner C. Selective electron beam melting of an aluminum bronze: Microstructure and mechanical properties. // Materials Letters. – 2019. – Vol. 238. – P. 241–244.
2. Pobel R., Lodes M.A., Körner C. Selective Electron Beam Melting of Oxide Dispersion Strengthened Copper // Advanced Engineering Materials – 2018. – Vol. 20. – P. 1–7.



УДК 669-413:669.788.019.24

**ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМО-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ Ti, Zr, Pd, Ni**

Чжан Хунжу

Научный руководитель: профессор Ю.И. Тюрин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [zhanghongru1993@gmail.com](mailto:zhanghongru1993@gmail.com)

**RESEARCH AND MODELING OF HYDROGEN THERMAL DESORPTION FROM Ti, Zr, Pd, Ni**

Zhang Hongru

Scientific Supervisor: Prof. Y.I. Tyurin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave, 30, 634050

E-mail: [zhanghongru1993@gmail.com](mailto:zhanghongru1993@gmail.com)

**Abstract.** Thermo-stimulated hydrogen release (TSHR) at linear heating ( $1\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ) from Ti, Zr, Pd, Ni with various thicknesses ( $0.05\div 1\text{ mm}$ ) was investigated. The physical and mathematical models of hydrogen release were established considering, taking into account the diffusion of hydrogen atoms to the surface and the formation and desorption of hydrogen molecules from the surface. Based on the established models and experimental TSHR spectra, a program for simulating the hydrogen release process was developed based on MATLAB.

**Введение.** В аспекте прикладных исследований при разработке накопителей водорода [1] важно изучить процессы диффузионного выхода атомарного водорода на поверхность и кинетические механизмы формирования и десорбции молекул водорода с поверхности, включая совместное решение диффузионных и кинетических уравнений [2-4]. В наших исследованиях основное внимание уделяется процессу термостимулированного газовыделения (ТСГВ) водорода из Ti, Zr, Pd, Ni. Было проведено экспериментальное изучение и моделирование процессов диффузионного выхода водорода на поверхность металлических образцов и кинетических процессов формирования и десорбции с поверхности в вакуум молекулярного водорода.

**Материалы и эксперименты.** В рамках серии экспериментов использовались металлы Ti, Zr, Pd, Ni. Электролитическое насыщение проводилось в 0,1-1,0 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 0,5-72 часов при плотности тока 0,02- 0,2 А/см<sup>2</sup> и нормальных условиях.

Для изучения процессов диффузионного выхода водорода из плоских металлических пластин были выполнены эксперименты по термо-стимулированному газовыделению (ТСГВ) водорода из образцов различной толщины в вакуум при нагреве со скоростью 1 град/с. Регистрация выхода водорода при ТСГВ осуществлялась квадрупольными масс-спектрометрами.

На рис. 1а представлены результаты по ТСГВ водорода из пластинки титана и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. На рис. 1б представлены результаты по ТСГВ водорода из циркония (Э110) и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. При длительном катодном насыщении пластинки Ti (>24 часа) и Zr (>20час) в спектре ТСГВ появляется второй высокотемпературный пик, связанный с образованием гидридной фазы [4,5].

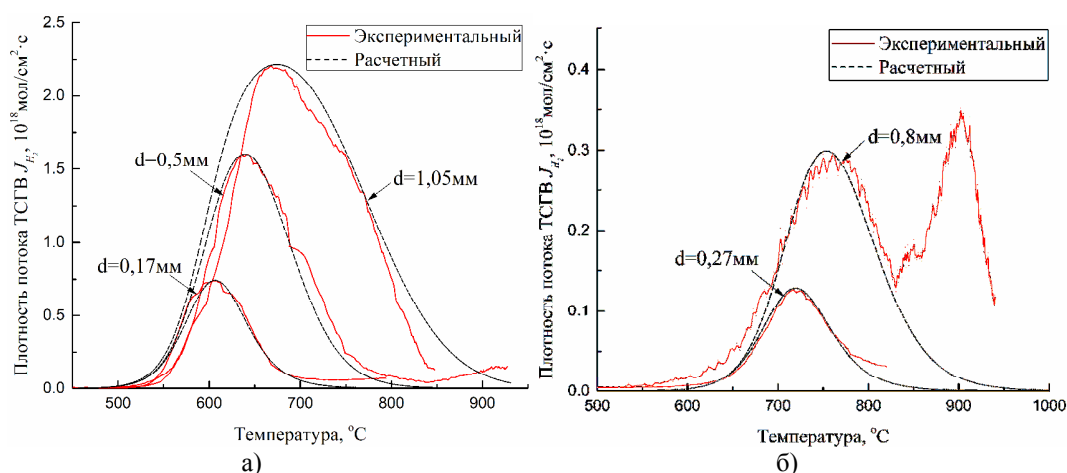


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные зависимости термо-стимулированного газоразделения водорода из пластинок Ti и Zr различной толщины. Катодное насыщение: а) Ti:  $d = 0,17-1,05$  мм,  $t = 6$  ч,  $I = 0.2$  А,  $H_2O + H_2SO_4$  (1М); б) Zr:  $d = 0,27$  мм,  $t = 24$  ч,  $j = 100$  мА/см<sup>2</sup>,  $H_2O + H_2SO_4$  (0,5М);  $d = 0,8$  мм,  $t = 21$  ч,  $j = 100$  мА/см<sup>2</sup>,  $H_2O + H_2SO_4$  (1М). Скорость нагрева 1 град/сек

Графики ТСГВ водорода из Pd и Ni представлены на рис. 2. В данных образцах переходных металлов 4-6 периодов VIII группы водород может накапливаться в значительных количествах в виде твердых растворов, но второго высокотемпературного пика связанного с разложением гидридных фаз не наблюдается, даже при значительных временах насыщения их водородом.

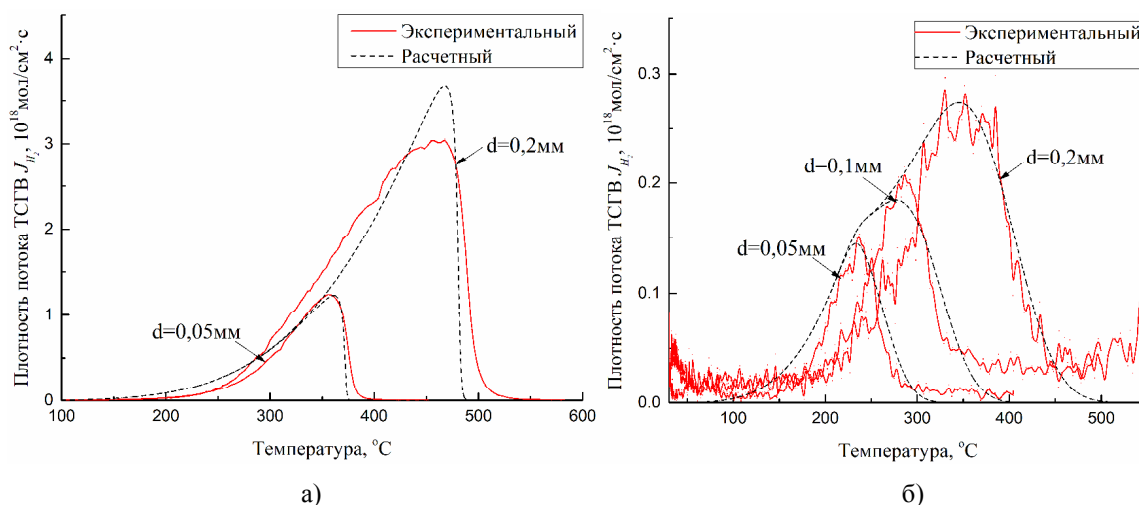


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные зависимости термо-стимулированного газоразделения водорода из пластинок Pd и Ni различной толщины. Катодное насыщение: а) Zr:  $d = 0,27$  мм,  $t = 24$  ч,  $j = 100$  мА/см<sup>2</sup>,  $H_2O + H_2SO_4$  (0,5М);  $d = 0,8$  мм,  $t = 21$  ч,  $j = 100$  мА/см<sup>2</sup>,  $H_2O + H_2SO_4$  (1М); б) Pd:  $d = 0,05$  мм,  $t = 0,5$  ч,  $j = 100$  мА/см<sup>2</sup>,  $H_2O + H_2SO_4$  (0,5М);  $d = 0,2$  мм,  $t = 20$  ч,  $j = 19$  мА/см<sup>2</sup>,  $H_2O + H_2SO_4$  (0,1М).

Скорость нагрева 1 град/сек

**Моделирование процессов ТСГВ.** Диффузионную составляющую опишем одномерным уравнением диффузии. Координата  $x$  направлена перпендикулярно боковым граням пластины, начало координат  $x = 0$  в центре пластины [4]:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad D(t) = D_0 \exp \left[ -\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)} \right]$$

Учет процессов рекомбинации атомов на поверхности в реакциях первого и второго порядка, десорбции молекул  $H_2$  позволяет качественно и количественно верно описать кривые ТСГВ для Ti, Zr (рис.1), Pd, Ni (рис.2) при граничных условиях:

$$\begin{aligned} \text{Ti и Zr:} \quad & \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) n_H^2\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \\ \text{Pd и Ni:} \quad & \begin{cases} \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp J_H\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N \\ \frac{dN_1}{dt} = -J_H\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N - 2kN_1^2(t) \\ \frac{dN_2}{dt} = kN_1^2(t) - \nu_{-3}N_2(t) \\ N + N_1 + N_2 = N_0 \end{cases} \end{aligned}$$

Используя метод конечных разностей, мы разработали программу на основе MATLAB для имитации этого прогресса. На рис. 1 и 2 представлены экспериментальная (красные) и расчетная (черный) результаты радиационно-десорбции процесса, результат моделирования и эксперимента имеют хорошее согласие.

**Заключение.** Проведено экспериментальное исследование и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов различной толщины при термическом линейном нагреве. Результаты расчетов, полученные с использованием кинетических граничных условий, соответствуют полученным экспериментальным данным. Метод программируемого термо-газовыделения водорода в условиях линейного нагрева плоских металлических образцов различной толщины представляет удобный метод определения энергий активации, частотных факторов, констант скорости кинетических процессов на поверхности и предэкспоненциальных множителей и энергии активации диффузионных процессов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manickam K., Mistry P., Walker G., Grant D., Buckley C. et al. Future perspectives of thermal energy storage with metal hydrides // Int J Hydrogen Energy. – 2019. V. 44 (15). – P. 7738-7745. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.011>
2. Zaika YV, Bormatova EP. Parametric identification of hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations // Int J Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36(1). – P. 1295–305. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.099>.
3. Ferrin P, Kandoi S, Nilekar AU, Mavrikakis S. Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study // Surface science. – 2012. – V. 606(7-8). – P. 679–689. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.12.017>
4. Tyurin YI, Sypchenko VS, Nikitenkov NN, et al. Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating[J]. International Journal of Hydrogen Energy 2019;44:20223–38. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.185>
5. Rokhmanenkov A.S., Kuksin A.Y., Yanilkin A.V. Simulation of hydrogen diffusion in TiH x structures [J] // Physics of Metals and Metallography. – 2017. – V. 118(1). – P. 28–38. <https://doi.org/10.1134/S0031918X16100094>

УДК: 669.35:539.214

**ДЕФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ CU-AL И CU-MN. ЭНЕРГИЯ ДЕФЕКТА УПАКОВКИ**Н.В. Черкасов, А.Н. Соловьев, Т.В. Черкасова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Л.И. Тришкина

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [cherkasov\\_2000@list.ru](mailto:cherkasov_2000@list.ru)**DEFECT IN CU-AL И CU-MN SOLID SOLUTIONS. STACKING FAULT ENERGY**V.V. Cherkasov, A.N. Solov'ev, T.V. Cherkasova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.I. Trishkina

Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003

E-mail: [cherkasov\\_2000@list.ru](mailto:cherkasov_2000@list.ru)

**Abstract.** The grain sizes were measured by metallographic research, and the evolution of the dislocation structure during active plastic deformation in copper-aluminum and copper-manganese alloys was studied by means of transmission diffraction electron microscopy. Using electron microscopic micrographs, a qualitative assessment of the types of dislocation substructures was carried out depending on the concentration of the alloying element.

**Введение.** Различное содержание легирующих элементов в сплавах Cu-Al позволяет широко варьировать энергию дефекта упаковки (ЭДУ). Известно, что у поликристаллов твердых растворов с ГЦК решеткой при понижении температуры испытания и увеличении концентрации легирующего элемента происходит увеличение пластичности [1]. В сплавах медь-алюминий энергия дефектов упаковки быстро убывает с концентрацией легирующего элемента [2-4], а в сплавах медь-марганец ЭДУ практически не изменяется (рис.1). Все это дает возможность получить разнообразие дислокационных структур и механических свойств в медно-алюминиевых сплавах. Для создания в них оптимальных физико-механических свойств необходимо исследовать особенности изменения дислокационной субструктуры в зависимости от концентрации легирующего элемента и деформации.



Рис. 1. Зависимости энергии дефекта упаковки от концентрации алюминия марганца.

Точки на графике указывают разных авторов, которые определили ЭДУ

Цель работы: на примере сплавов Cu-Al и Cu-Mn изучить влияние легирующего элемента и деформации на эволюцию дислокационной структуры.

**Экспериментальная часть.** Исследование дислокационной субструктуры выполнено на сплавах системы медь-алюминий и медь-марганец. Концентрация легирующих элементов Al и Mn варьировалась в пределах 0.5...14 ат.%. Плоские образцы с размером рабочей части  $100 \times 12 \times 2$  мм<sup>3</sup> подвергались растяжению на машине Instron со скоростью  $2 \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> при  $T=293$ К. Дислокационная структура изучалась методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ) в интервале деформаций  $\epsilon_{\text{ист}} = 0,02 \dots 0,90$ . Использовались электронные микроскопы с ускоряющим напряжением 125 кВ, снабженные гониометром. Размер зерен измерялся либо методом секущей [5, 6], либо измерением максимального и минимального размера зерна, а затем определялось его среднее значение. Пример измерения размера зерен приведен на рис.2.

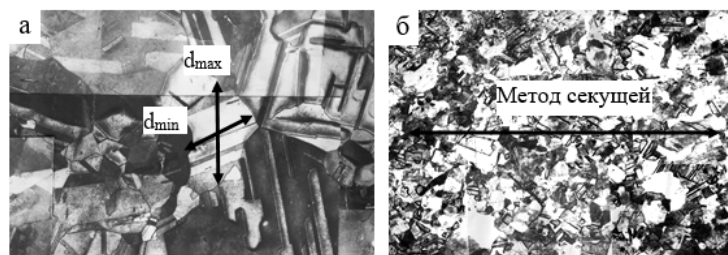


Рис. 2. Пример определения размера зерен в сплавах Cu-Al (а) и Cu-Mn (б). X70

**Результаты.** Результаты измерений среднего размера зерна при фиксированных степенях деформации в виде эмпирических распределений для сплава Cu+0.5ат.%Al представлены на рис.3. Было установлено, что данные распределения подчиняются нормальному закону с надежностью 0.90. При небольшой степени деформации  $\epsilon_{\text{ист}} = 0.10$  интервал размер зерен находится в интервале от 1 до 160 мкм. При увеличении степени деформации до  $\epsilon_{\text{ист}} = 0.30$  происходит смещение размера зерен в сторону больших размеров и интервал сужается от 40 до 180 мкм. Дальнейшее увеличение степени деформации  $\epsilon_{\text{ист}} = 0.60$  приводит к дальнейшему смещению размеров зерен и интервал составляет от 60 до 180 мкм.

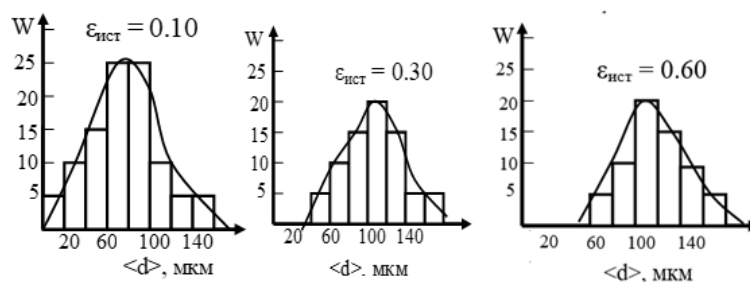


Рис. 3. Эмпирические распределения размеров зерен для сплава Cu+0.5ат.%Al

Электронно-микроскопические изображения типов дислокационных субструктур, наблюдаемых в исследованных сплавах представлены на рис. 4. В сплавах Cu +0,5; 3; 5 ат.%Al, где ЭДУ составляет  $\sim 4 \times 10^4$  Дж/м<sup>2</sup>, при умеренных степенях деформации ( $\epsilon_{\text{ист}}=0.05 \dots 0.10$ ) сначала наблюдается хаотическое распределение дислокаций (рис.4, а), а затем формируется неориентированная ячеистая субструктура (рис.4, б). По мере формирования ячеистой субструктуры степень ее однородности становится выше. Повышение концентрации легирующего элемента до 10...14 ат.% Al, Mn приводит к образованию дислокационных скоплений, длинных прямолинейных дислокаций и дислокационных сгущений,

которые при пересечении приводят к формированию однородной сетчатой субструктуры (рис.4, в). Рост степени деформации сопровождается появлением разориентировок в субструктуре. Происходит формирование разориентированной ячеистой и ячеисто-сетчатой ДСС.

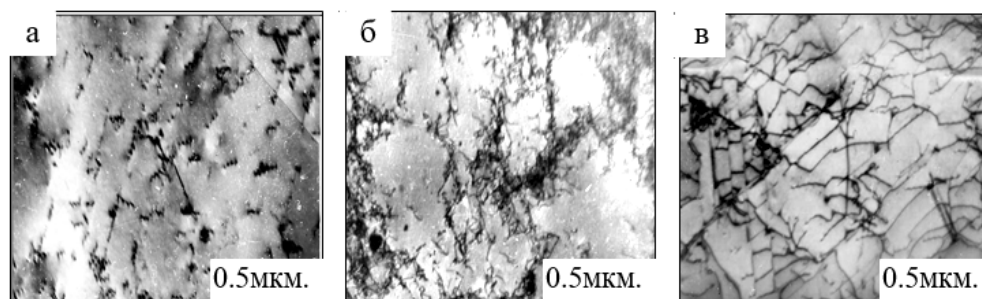


Рис. 4. Типы неразориентированных субструктур в сплавах Cu-Al и Cu-Mn.

Степень деформации  $\epsilon_{ист} = 0.05-0.10$ : а – хаотическое распределение дислокаций,

б – неразориентированная ячеистая ДСС, в – однородная сетчатая ДСС

**Закключение.** Установлено, что энергия дефекта упаковки может влиять на формирование субструктур: при малых степенях деформации ячеистая структура с ростом концентрации легирующего элемента и уменьшением энергии дефекта упаковки сменяется сначала ячеисто-сетчатой, а затем сетчатой субструктурой. При больших деформациях увеличивается вероятность появления непрерывных разориентировок в субструктуре. Снижение энергии дефекта упаковки в сплавах Cu-Al приводит к появлению скоплений и дефектов упаковки и при больших степенях деформации на фоне разориентированной ячеисто-сетчатой формируются деформационные микродвойники. В сплавах Cu-Mn с ростом концентрации Mn наблюдаются подобная цепочка превращений субструктур, что и в сплавах Cu-Al, кроме формирования микродвойников.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигли Д.А. Механические свойства материалов при низких температурах. Мир. – 1974. – 370 с.
2. Дударев Е.Ф., Корниенко А.Л., Бакач Г.П. Влияние энергии дефектов упаковки на развитие дислокационной структуры, деформационное упрочнение и пластичность ГЦК твердых растворов // Изв. Вузов физика. – 1991. – №3. – С.35-46.
3. Коновалова Е.В. Влияние фундаментальных характеристик поликристаллов однофазных ГЦК сплавов на параметры зернограницного ансамбля: Автореф. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2001. – 314 с.
4. Steffens Th., Schwink Ch., Korner A., Karnthaller H.P. Transmission electron microscopy study of stacking-fault energy and dislocation structure in Cu-Mn alloy // Phil. Mag. A. – 1987. – V.56, №2. – P.161-173.
5. Салтыков С.А. Стериометрическая металлография. – М.: Металлургия. 1970. – 376с.
6. Конева Н.А., Черкасова Т.В., Тришкина Л.И., Попова Н.А., Громов В.Е., Аксенова К.В. Дислокационная структура и дислокационные субструктуры. Электронно-микроскопические методы измерения их параметров: учебно-методическое пособие. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2019. – 136 с.



УДК 530.145

# АНАЛИЗ СПЕКТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПЕРВОЙ ГЕКСАДЫ МОЛЕКУЛЫ $H_2^{32}S$ :

## ПОЛОСА $4\nu_2$

Фанцэ Чжан

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Уленев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [1946529618@qq.com](mailto:1946529618@qq.com)

# THE HIGH-RESOLUTION ANALYSIS OF THE FIRST HEXAD OF $H_2^{32}S$ : $4\nu_2$ BAND

Fangce Zhang

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [1946529618@qq.com](mailto:1946529618@qq.com)

**Abstract.** The high-resolution infrared spectra of the  $H_2^{32}S$  molecule were recorded with a Bruker IFS 125 HR Fourier transform interferometer in the region of the first hexad. In the present study, high resolution analysis was carried out for the  $4\nu_2$  band. Around 400 transitions were assigned in the experimental spectra with the maximum values of quantum numbers  $J^{max.}/K_A^{max.} = 17/8$  and 132 upper energy levels were obtained. The weighted fit of experimentally obtained energy levels was made with the Hamiltonian model, which takes into account the resonance interactions between the studied vibrational states. As the result, a set of 28 fitted parameters was obtained which reproduces the original experimental data with the  $d_{rms} = 3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

**Введение.**  $H_2S$  является одним из важнейших химических соединений, которое используется в научных исследованиях в таких областях как химия, астрофизика, лазерная физика и т.д. Исследование спектров высокого разрешения сероводорода имеет важное значение для планетологии. Как следствие, в течение многих лет проводятся спектроскопические исследования данной молекулы в микроволновой, субмиллиметровой и инфракрасной областях (см., например, [1, 2] и литературные ссылки там).

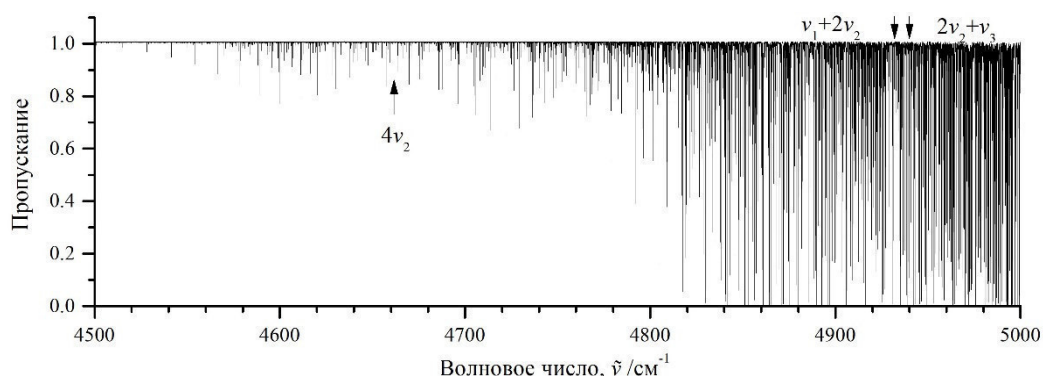


Рис. 1. Экспериментально зарегистрированный спектр молекулы  $H_2S$  в диапазоне  $4500 - 5000 \text{ cm}^{-1}$

Экспериментальные спектры высокого разрешения были зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS125HR при температуре 294 К, давлении 20 мбар, эффективной длине

поглощения 163 м и спектральном разрешении  $0,01 \text{ см}^{-1}$ . Полученный в результате экспериментальной регистрации спектр в диапазоне  $4500 - 5000 \text{ см}^{-1}$  показан на рисунке 1.

**Теоретические основы.** Молекула  $\text{H}_2\text{S}$  является молекулой типа асимметричного волчка с величиной параметра асимметрии  $k = (2B - A - C)/(A - C) \cong -0,532$ . Группа симметрии данной молекулы изоморфна точечной группе симметрии  $C_{2v}$ . Три колебательные координаты,  $q_1, q_2, q_3$ , такого типа молекул преобразуются при операциях симметрии по неприводимым представлениям  $A_1$  (координаты  $q_1$  и  $q_2$ ) и  $B_1$  (координата  $q_3$ ) [3, 4]. Исследуемая полоса  $4\nu_2$  является полосой  $A_1$ -типа, и, следовательно, правила отбора имеют вид:  $\Delta J = 0, \pm 1$ ;  $\Delta K_a = \pm(2n + 1)$ ;  $\Delta K_c = \pm(2m + 1)$ .

Несмотря на то, что полоса  $4\nu_2$  расположена отдельно от других полос первой гексады, существуют слабые резонансные взаимодействия между колебательно-вращательными состояниями колебательного состояния (040) и колебательных состояний (210) и (012), что приводит к определенному возмущению структуры состояния (040). Таким образом, для анализа экспериментальных данных была использована модель эффективного гамильтониана, который учитывает наличие резонансных взаимодействий и имеет следующий вид [5]:

$$H^{vib.-rot.} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v}| H^{v, \tilde{v}} \quad (1)$$

Диагональные блоки гамильтониана в данном выражении, описывающие вращательную структуру невозмущенных колебательных состояний, имеют вид оператора Уотсона [5]:

$$\begin{aligned} H^{v, v} = & E^v + \left[ A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v) J_{xy}^2 \\ & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\ & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J_z^2 J^2 + h_J^v J^4] \\ & + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JKJ}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 \\ & + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^4 J^2 + l_{JK}^v J_z^2 J^4 + l_J^v J^6]_+ + P_K^v J_z^{10} + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

где  $J_a$  ( $a = x, y, z$ ) являются компонентами оператора углового момента;  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ ;  $[\dots, \dots]_+$  обозначает антикоммутатор;  $E$  является центром полосы (колебательная энергия);  $A^v, B^v$  и  $C^v$  - вращательные постоянные, связанные с данным колебательным состоянием ( $v$ );  $\Delta_K, \Delta_{JK}, \Delta_J$  и остальные параметры являются параметрами центробежного искажения различных порядков малости.

Недиагональный блок описывает резонансные взаимодействия типа Ферми или Кориолиса между обсуждаемыми колебательными состояниями. Оператор взаимодействия типа Ферми связывает колебательные состояния одной симметрии и имеет следующий вид:

$$H_F^{v, \tilde{v}} = {}^{v, \tilde{v}}F_0 + {}^{v, \tilde{v}}F_K J_z^2 + {}^{v, \tilde{v}}F_J J^2 + \dots + {}^{v, \tilde{v}}F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) + \dots \quad (3)$$

Здесь  ${}^{v, \tilde{v}}F_0$  является параметром чисто колебательного взаимодействия, все остальные параметры описывают колебательно-вращательные поправки к основному параметру Ферми-взаимодействия. Оператор взаимодействия типа Кориолиса  $C$ -типа связывает такие пары колебательных состояний (состояние  $|v\rangle$  симметрии  $\gamma^v$  и состояние  $|\tilde{v}\rangle$  симметрии  $\gamma^{\tilde{v}}$ ), для которых выполняется условие  $\gamma^v \otimes \gamma^{\tilde{v}} = B_1$ :

$$H_C^{v, \tilde{v}} = iJ_y H_{v, \tilde{v}}^{(1)} + H_{v, \tilde{v}}^{(1)} iJ_y + [J_x, J_z]_+ H_{v, \tilde{v}}^{(2)} + H_{v, \tilde{v}}^{(2)} [J_x, J_z]_+ + \dots \quad (4)$$

где  $H_{v, \tilde{v}}^{(i)}$ , ( $i = 1, 2, 3$ ) также являются операторами и могут быть записаны в общем виде:

$$H_{v, \tilde{v}}^{(i)} = \frac{1}{2} {}^{v, \tilde{v}}C^i + {}^{v, \tilde{v}}C_K^i J_z^2 + \frac{1}{2} {}^{v, \tilde{v}}C_J^i J^2 + {}^{v, \tilde{v}}C_{KK}^i J_z^4 + {}^{v, \tilde{v}}C_{KJ}^i J_z^2 J^2 + \frac{1}{2} {}^{v, \tilde{v}}C_{JJ}^i J^4 + \dots \quad (5)$$

**Результаты и обсуждение.** Интерпретация переходов была выполнена методом комбинационных разностей. По результатам анализа зарегистрированного спектра нами было проинтерпретировано около

400 переходов полосы  $4\nu_2$ . Вращательные уровни основного колебательного состояния были рассчитаны с параметрами, взятыми из работы [6]. Максимальные значения квантовых чисел  $J$  и  $K_a$  для найденных в спектре линий равны 17 и 8. На основе выполненного анализа переходов были получены 132 колебательно-вращательные энергии колебательного состояния (040), что примерно в 2,5 раз больше, чем было известно в литературе ранее [7]. В результате решения обратной спектроскопической задачи были определены параметры эффективного гамильтониана, который учитывает резонансные взаимодействия между исследуемыми полосами. В результате анализа получены 22 параметра полосы  $4\nu_2$  и 6 параметров резонансных взаимодействий, которые приведены в таблице 1, что позволяет воспроизводить исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением  $d_{rms} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 19-32-90069.

Таблица 1

Спектроскопические параметры колебательного состояния (040) и параметры резонансных взаимодействий молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$E$	4661,672907(89)	$H_{JK} \cdot 10^5$	-0,3137(62)	${}^{1,2}F_{xy} \cdot 10$	0,301(37)
$A$	12,005769(37)	$H_J \cdot 10^5$	0,09267(77)	${}^{1,2}F_{JKxy} \cdot 10^5$	-0,327(22)
$B$	9,946827(30)	$h_K \cdot 10^5$	0,8283(34)	${}^{1,2}F_{Kxy} \cdot 10^3$	-0,102(15)
$C$	4,4841048(91)	$h_{JK} \cdot 10^5$	-0,1324(11)	${}^{1,2}F_{Jxy} \cdot 10^3$	0,184(15)
$A_K \cdot 10^2$	0,85905(32)	$h_J \cdot 10^5$	0,04411(23)	${}^{1,3}C^2 \cdot 10$	0,2387(25)
$A_{JK} \cdot 10^2$	-0,47561(33)	$L_K \cdot 10^8$	-4,33(13)	${}^{2,3}C^2 \cdot 10$	-0,8153(18)
$A_J \cdot 10^2$	0,12187(13)	$L_{KKJ} \cdot 10^8$	4,32(19)		
$\delta_K \cdot 10^2$	0,05782(24)	$L_{JK} \cdot 10^8$	-0,682(82)		
$\delta_J \cdot 10^2$	0,057979(23)	$L_{JJK} \cdot 10^8$	-0,432(33)		
$H_K \cdot 10^5$	1,215(33)	$L_J \cdot 10^8$	0,00662(93)		
$H_{KJ} \cdot 10^5$	-0,2482(86)	$l_K \cdot 10^8$	-2,652(34)		

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., et al. On the study of high-resolution rovibrational spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  in the region of 7300–7900  $\text{см}^{-1}$  // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2004. – V. 226., № 1. – P. 57-70.
2. Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., et al. High-resolution Fourier transform spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  in the region of the second hexade // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2005. V. 234., № 2. – P. 270-278.
3. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е. // Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул: монография, Ч. 1. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1990. – 248 с.
4. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е. // Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул: монография, Ч. 2. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1990. – 234 с.
5. Watson J. K. G. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian // Molecular Physics. – 1968. – V 15. – P 479-490.
6. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Lechuga-Fossat L., et al. The far-infrared spectrum of deuterated hydrogen sulfide: The ground state rotational constants of  $\text{D}_2^{32}\text{S}$ ,  $\text{D}_2^{34}\text{S}$ ,  $\text{HD}^{32}\text{S}$ , and  $\text{HD}^{34}\text{S}$  // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1985. – V. 109., № 2. – P. 300-333.
7. Bykov A.D., Naumenko O.V., Smirnov M.A., et al. The infrared spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  from 1 to  $5\mu\text{m}$  // Canadian Journal of Physics. – 1994. – V. 72. – P. 989-1000.

УДК 53.072.13

**ВЫБОР МАТЕРИАЛА ДЕТЕКТОРА ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ  $\gamma$ -КВАНТОВ В ПРИСУТСТВИИ  
НЕЙТРОННОГО ФОНА**Д.К. Чумаков, Д.С. Флусова

Научный руководитель: с.н.с., к.ф.-м.н. Г.Н. Дудкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [dkc1@tpu.ru](mailto:dkc1@tpu.ru)**THE CHOICE OF DETECTOR MATERIAL FOR  $\gamma$ -QUANTA REGISTRATION WITH THE  
PRESENCE OF NEUTRON BACKGROUND**D.K. Chumakov, D.S. Flusova

Scientific Supervisor: Senior Researcher, Dr. Ph. G.N. Dudkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [dkc1@tpu.ru](mailto:dkc1@tpu.ru)

**Abstract.** *In the nuclear physics experiments in case of study of reactions with low cross-sections it is crucial to distinguish the data related to reaction under study from the background caused by side reactions. A proper choice of detector may facilitate the procedure of background subtraction and reduce the effects of signals superimposition. In this report the results of  $\gamma$ -quanta registration simulation in Geant4 toolkit with the presence of neutron background are presented.*

**Введение.** В настоящее время особый интерес представляет изучение в астрофизической области энергий (порядка единиц- десятков кэВ в с.ц.и) реакции синтеза  $p + t \rightarrow {}^4\text{He} + \gamma$  (19,8 МэВ) - как для фундаментальной физики, с целью получения и уточнения экспериментальных значений сечений этих реакций в данной области энергий [1, 2], так и для астрофизики. Однако при энергиях порядка десятков кэВ ожидается, что сечения этих реакций не будут превышать сотен нанобарн. В то же время, присутствие побочных реакций с выходом нейтронов  $t + t \rightarrow {}^4\text{He} + nn$ ;  $t + t \rightarrow {}^5\text{He} + n$  [2] может значительно осложнить получение достоверных данных о выходе исследуемых реакций из-за появления в спектре продуктов этих реакций линий, возникших при взаимодействии нейтронов с материалами детектора и окружающей аппаратуры. В связи с этим, одной из ключевых проблем при постановке эксперимента является выбор детекторов, максимально эффективно регистрирующих  $\gamma$ -кванты, и вместе с тем минимально восприимчивых к действию нейтронов. Экспериментальная оценка воздействия нейтронов на получаемые спектры потребовала бы значительных затрат времени и ресурсов для определения величины вклада вызванных нейтронами реакций в итоговый спектр. Наиболее эффективным способом в данном случае является применение метода Монте-Карло и создание кода, симулирующего регистрацию  $\gamma$ -квантов в присутствии нейтронного фона в инструментарии Geant4. Кроме того, симуляция эксперимента позволяет достаточно надежно определить эффективность регистрации  $\gamma$ -квантов с энергией 19,8 МэВ детекторами. Экспериментальное определение

эффективности регистрации  $\gamma$ -квантов с такой энергией существенно затруднено из-за отсутствия изотопных источников с близкими энергиями.

**Экспериментальная часть.** Экспериментальные исследования реакции  $p + t \rightarrow {}^4\text{He} + \gamma$  проводились на импульсном холловском ускорителе ионов ИДМ-40 с использованием мишеней из тритида титана на молибденовой подложке. Время ускоряющего импульса составляет 10 мкс, в течение которых также считывается сигнал со сборки из 8 сцинтилляционных NaI(Tl) или полистирольных детекторов (размер кристаллов  $10 \times 10 \times 40 \text{ см}^3$ ), расположенных возле мишенного узла вакуумной камеры. Короткое время считывания сигнала детекторами позволяет существенно подавить регистрацию естественного радиоактивного фона и космического мюонного излучения.

Для определения максимально эффективного расположения детекторов, в инструментариИ Geant4 была создана симуляция, включающая в себя мишенный узел вакуумной камеры ускорителя ИДМ-40 с молибденовой мишенью, покрытой слоем тритида титана толщиной 1,5 мкм и сборку из 8 сцинтилляционных детекторов, расположенных вокруг мишенного узла тремя вариантами, приведенными на рис. 1.

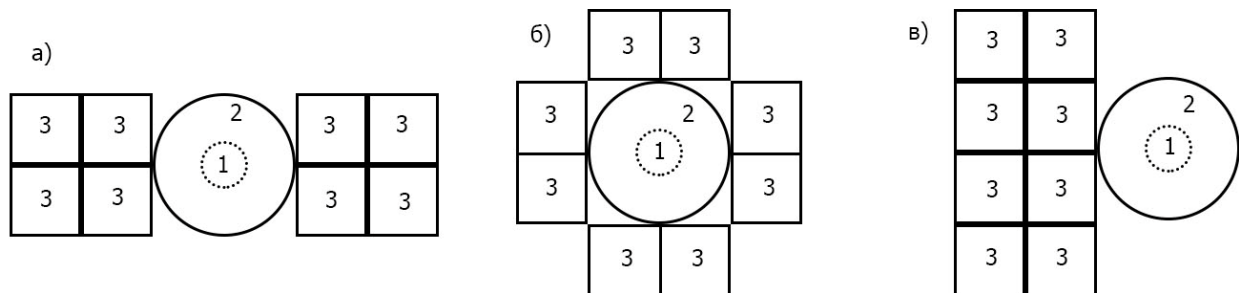


Рис. 1. Варианты расположения детекторов в сборках, вид спереди: 1 – мишень, 2 – крышка вакуумной камеры, 3 – сцинтилляционные детекторы

Мишень в симуляции представляет собой диск из молибдена, к которому «привязан» объект Geant4 типа *GeneralParticleSource (GPS)* – объемный источник  $\gamma$ -квантов с энергией 19,8 МэВ. Для оценки эффективности регистрации  $\gamma$ -квантов из исследуемой реакции важным является учет их анизотропии по углу вылета. В связи с этим, было проведено оценочное сравнение для изотропного источника и анизотропного, с распределением по углу  $\theta$ , заданным в [3].

Расчет кривых эффективности регистрации  $\gamma$ -квантов проводился как для NaI(Tl) детекторов, так и для полистирольных. Кроме того, для полистирольных детекторов была проверена целесообразность использования свинцового конвертера  $\gamma$ -квантов как средства увеличения эффективности регистрации и установлена его оптимальная толщина.

Затем источник  $\gamma$ -квантов в симуляции был заменен источником нейтронов с энергетическим распределением, соответствующим побочным реакциям  $t + t \rightarrow {}^4\text{He} + nn$ ;  $t + t \rightarrow {}^5\text{He} + n$ , возникающим при передаче импульса ядру трития в мишени. Такое ядро, двигаясь далее в мишени, может столкнуться с другими ядрами трития и вызвать реакции с образованием нейтронов. Эти нейтроны могут далее взаимодействовать со стенками вакуумной камеры, материалом детектора и окружающим оборудованием, вызывая появление  $\gamma$ -квантов в результате протекания реакций неупругого

рассеяния и радиационного захвата. Спектр  $\gamma$ -квантов из побочных реакций, вызванных нейтронами, был также получен и проанализирован на наличие пиков в области высоких энергий.

**Результаты.** Из полученных в симуляции спектров было установлено, что наиболее эффективной является сборка детекторов (б) с максимальным телесным углом. В целом, эффективность регистрации  $\gamma$ -квантов NaI(Tl) детекторами выше, чем у полистирольных, а их разрешение – лучше. Несмотря на то, что NaI(Tl) детекторы регистрируют  $\gamma$ -кванты эффективнее полистирольных, чувствительность детектора к нейтронам в области высоких энергий и склонность к наложению сигналов за счет большего времени высвечивания вызвали сомнения в целесообразности их использования.

Были получены спектры  $\gamma$ -квантов из вызванных взаимодействием нейтронов с окружающими материалами для NaI(Tl) и полистирольного детекторов. экспериментального и смоделированного спектров. В случае использования NaI(Tl) детекторов на  $\gamma$ -спектре проявляются пики радиационного захвата нейтронов  $^{127}\text{I}$  и  $^{203}\text{Tl}$  в районе 6 МэВ. Большое время высвечивания NaI(Tl) детекторов (0,25 мкс против 2 нс у полистирольных) приводит к наложению сигналов от регистрации  $\gamma$ -квантов исследуемой реакции и  $\gamma$ -квантов радиационного захвата нейтронов, что приводит к искажению итогового спектра.

Большим преимуществом полистирольного детектора, помимо быстрого времени высвечивания, является отсутствие на спектре  $\gamma$ -квантов с энергиями свыше 4 МэВ, вызванных взаимодействием нейтронов с веществом детектора. В целях повышения эффективности регистрации  $\gamma$ -квантов из реакции  $p + t \rightarrow {}^4\text{He} + \gamma$  полистирольными детекторами, было предложено использовать свинцовую оболочку-конвертер, охватывающую детекторы. При прохождении через свинец,  $\gamma$ -квант более вероятно образует регистрируемую детектором электрон-позитронную пару, чем в самом полистирольном детекторе. Толщина свинцовой оболочки, при которой максимальная эффективность регистрации сочетается с наименьшими искажениями спектра, составляет 1.5 мм.

**Заключение.** В результате работы в симуляции, созданной в инструментари Geant4, была произведена оценка эффективности регистрации  $\gamma$ -квантов с энергиями 19,8 МэВ NaI(Tl) и полистирольными детекторами путем получения смоделированных аппаратных спектров. Выбор материала для детекторов, помимо эффективности регистрации, был обоснован чувствительностью к нейтронам и длительностью времени высвечивания детекторов. Определена целесообразность использования свинцовой оболочки-конвертера для полистирольных детекторов. Наиболее подходящей можно считать сборку из полистирольных детекторов со свинцовым конвертером толщиной 1,5 мм. В дальнейшем эта симуляция может быть использована для оперативной оценки работы детектирующей сборки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bystritskii V.M. et al. Effect of pd and dd Reactions Enhancement in Deuterids  $\text{TiD}_2$ ,  $\text{ZrD}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{D}$  in the Astrophysical Energy Range // Physics of Particles and Nuclei: Scientific Journal. – 2016. – Vol. 13, No. 1. – P. 79-97.
2. Bystritsky V.M. et al. Pulsed ion hall accelerator for investigation of reactions between light nuclei in the astrophysical energy range // Physics of Particles and Nuclei: Scientific Journal. – 2017. – Vol. 48, Iss. 4. – P. 659–679.
3. Canon R.S. et al.  ${}^3\text{H}(p,\gamma){}^4\text{He}$  reaction below  $E_p=80$  keV // Physical Review C: Scientific Journal. – 2002. – Vol. 65. – P. 044008.



УДК 531.3, 532.1

**РАСЧЕТ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ДАЛЬНОСТИ ДВИЖЕНИЯ КОНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ В ВОДЕ**

А.В. Чупашев, А.Ю. Саммель

Научный руководитель: к.ф.-м.н. В.В. Буркин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: chupashevav@gmail.com

**THE CALCULATION OF POTENTIAL MOTION RANGE OF CONICAL MODEL IN WATER**

A.V. Chupashev, A.Yu. Sammel

Scientific Supervisor: PhD. V.V. Burkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050

E-mail: chupashevav@gmail.com

**Abstract.** *In the present study, we performed the possibility of high-speed underwater motion at supercavitation flow regime. At these conditions, it is possible to obtain long-range movement of inert models. There are shown a practical realization of supercavitation movement at hydroballistic facility. A comparison between theoretical methods for supercavitating movement calculation and experimental data were performed. Theoretical prediction of underwater movement range of heavy conical models are performed.*

**Введение.** Одним из наиболее перспективных путей снижения возникающего при движении в воде тормозящего воздействия на модель, является уменьшение площади поверхности модели, соприкасающейся с водой. При определенных условиях достичь этого возможно благодаря явлению кавитации, при котором за носовой частью модели формируется сильно разреженная газопаровая каверна [1]. Если каверна превышает размеры модели, то ее называют суперкаверной, а само явление суперкавитацией [2]. Модель, перемещающаяся в воде в режиме суперкавитационного обтекания, контактирует с водой в основном поверхностью носовой части корпуса – кавитатором, периодически взаимодействуя хвостовой частью с внутренней поверхностью суперкаверны.

В последнее время активизировались исследования функционирования в воде различных типов быстро движущихся моделей, в том числе с реализацией суперкавитационного режима обтекания [3–5]. В частности, в НИИ ПММ ТГУ были разработаны и реализованы подходы и методы, позволяющие исследовать суперкавитирующее движение моделей в воде и процессов, его сопровождающих [6].

Цель данной работы заключается в определении дальности суперкавитирующего движения инертной конической модели калибром 10 мм изготовленной из сплава ВНЖ.

**Движение под водой в режиме суперкавитационного обтекания.** Характерные для реализации суперкавитационного режима обтекания моделей скорости составляют около 100 м/с и более. Определение дальности суперкавитирующего движения инертной модели сводится к определению пути, в течение которого скорость модели снизится до минимально возможной для поддержания суперкавитационного режима движения, после чего происходит «замытие» модели, влекущее скачкообразный рост силы сопротивления движению. Таким образом, для определения дальности

движения модели в режиме суперкавитационного обтекания, требуется определить закон движения модели в суперкавитационном режиме обтекания и минимально возможную скорость, обеспечивающую суперкавитационный режим движения для данной модели при рассматриваемых условиях. Для нахождения минимальной скорости, при которой возможно движение в режиме суперкавитации, требуется определить форму образуемой суперкаверны. В данной работе применяется полуэмпирическая аппроксимация для контура стационарной осесимметричной каверны [5].

**Проведение гидробаллистических испытаний.** Перед проведением теоретических расчетов, производились испытания моделей на гидробаллистической трассе. В качестве материала изготовления моделей выступали различные металлы и сплавы, в том числе ВНЖ (W-Ni-Fe), так как он обладает высокой плотностью и требуемой прочностью. Примененная технология метания позволяет реализовывать неразрушающий вход в воду моделей из различных материалов в диапазоне скоростей 300...1600 м/с [6]. На рис. 1 показаны кадры высокоскоростной видеосъемки, иллюстрирующие суперкавитирующее движение инертной модели в воде при скорости движения равной 1112 м/с.

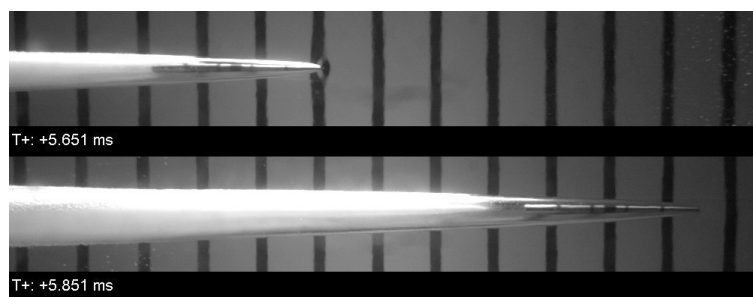


Рис. 1. Фотографии инертной модели в процессе суперкавитирующего движения

На основе серии экспериментов получены экспериментальные данные об изменении скорости моделей различных масс в зависимости от пройденного пути в воде. Эти данные применялись для проверки работоспособности расчетной методики, позволяющей определить силу сопротивления движению модели. По фотографиям строились профили суперкавен, по которым производилась апробация полуэмпирической методики построения профиля стационарной суперкаверны. В обоих случаях было выявлено качественное и количественное согласование экспериментальных результатов, полученных в условиях гидробаллистической трассы с расчетными, позволяющее в первом приближении прогнозировать суперкавитирующий процесс на более дальние дистанции.

**Расчет дальности суперкавитирующего движения модели.** В данной работе использовалась метательная установка калибром 10 мм. Поэтому, в расчете рассматривается модель диаметром 10 мм в виде усеченного конуса длиной 100 мм. Исходя из массы и размеров модели был произведен расчет дальности ее движения под водой в суперкавитационном режиме обтекания в зависимости от скорости входа модели в воду. Полагалось, что движение происходит на глубине равной 0.25 м, что соответствует условиям движения на гидробаллистической трассе. На рис. 2 приведены расчетные данные для моделей одинаковой массы с разными радиусами кавитаторов: 1 – 1 мм, 2 – 1.25 мм, 3 – 1.5 мм. Из данных, приведенных на графике следует, что без учета прочности модели и трения, вследствие ее глиссирования по внутренней поверхности суперкаверны, при уменьшении радиуса кавитатора дальность движения в

воде повышается и теоретически возможно достичь дальности движения 131 м при радиусе кавитатора 1 мм, 90 м – при 1.25 мм и 39 м при радиусе 1.5 мм.

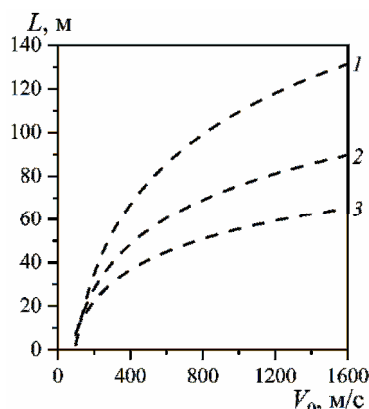


Рис. 2. Зависимости дальности движения модели в суперкавитирующем режиме обтекания от скорости входа в воду при различных радиусах кавитатора: 1 – 1 мм, 2 – 1.25 мм, 3 – 1.5 мм

Уменьшение радиуса кавитатора приводит к сужению носовой части модели, что может ослабить ее конструкционную прочность. В реальности, высокоскоростной вход в воду и последующее движение в ней сопряжено с нагрузками способными разрушить модель, вследствие чего требуется ограничивать начальную скорость движения. Для более точного определения оптимального радиуса кавитатора модели, обеспечивающего максимальную дальность движения в воде, необходимо принимать во внимание и конструкционную прочность модели.

**Заключение.** В результате проведенных исследований показано качественное и количественное согласование экспериментальных результатов, полученных в условиях гидробаллистической трассы с расчетными данными, позволяющее в первом приближении производить расчеты движения моделей в режиме суперкавитации. Теоретически показано, что дальность движения конической модели калибром 10 мм, выполненной из ВЖЗ может достигать 131 м при радиусе кавитатора 1 мм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00233).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логвинович Г.В. Гидродинамика течений со свободными границами. – К.: Наук. думка, 1969. – 208 с.
2. Пирсол И. Кавитация / Пер. с англ. Ю.Ф. Журавлева. – М.: Мир, 1975. – 95 с.
3. Yang D., Xiong Y., Guo X. Drag reduction of a rapid vehicle in supercavitating flow // International Journal Naval Architecture Ocean Engineering. – 2017. – V. 9., № 1. – P. 35–44.
4. Ahn S.S. An integrated approach to the design of supercavitating underwater vehicles: Dissertation PhD. – Georgia Institute of Technology, 2007. – 160 с.
5. Савченко Ю.Н. Моделирование суперкавитационных процессов // Прикладная гидромеханика. – 2000. – Т. 2., № 3. – С. 75–86.
6. Ищенко А.Н., Буркин В.В., Дьячковский А.С., Майстренко И.В., Рогаев К.С., Саммель А.Ю., Чупашев А.В. Одиночное и совместное движение суперкавитирующих ударников в сверхзвуковом режиме в воде // Письма в ЖТФ. – 2020. –Т. 46., № 23. – С. 22-24.

УДК 538.911

**ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ АЗОТА НА СТРУКТУРУ, УСТАЛОСТНУЮ ПРОЧНОСТЬ И  
БИОСОВМЕСТИМОСТЬ ПОРИСТЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛИДА ТИТАНА**А.А. Шишелова, К.М. Дубовиков, М.А. Ковалёва

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Е.С. Марченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [arina.sh9906@gmail.com](mailto:arina.sh9906@gmail.com)**INFLUENCE OF A NITROGEN GAS MEDIUM ON THE STRUCTURE, FATIGUE STRENGTH AND  
BIOCOMPATIBILITY OF POROUS TINI ALLOYS**A.A. Shishelova, K.M. Dubovikov, M.A. Kovaleva

Scientific Supervisor: PhD E.S. Marchenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [arina.sh9906@gmail.com](mailto:arina.sh9906@gmail.com)

**Abstract.** *The article presents the study of the influence of a nitrogen gas medium on the structural-phase composition, fatigue strength and biocompatibility of porous SHS-TiNi alloys. It was established by the three-point bending method that porous samples do not withstand more than 400 thousand cycles. The SEM method has shown a presence of large number of cracks and brittle inclusions on the fracture surface. XRD analysis has established that formed nitride phases on the surface improve biocompatibility of porous TiNi alloys. Confocal microscopy showed that the cells have covered surface of porous TiNi framework is 90%.*

**Введение.** Пористый сплав на основе TiNi, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в среде аргона, успешно применяется в медицине благодаря способности обратимо вязко-упруго деформироваться в условиях циклической знакопеременной нагрузки и биоинертной поверхности [1, 2]. Биоинертность пористых СВС–TiNi сплавов обеспечивается поверхностным плотным градиентным слоем интерметаллических оксикарбонитридов, который формируется в процессе СВС [3]. Одним из способов повышения коррозионной стойкости может служить модификация газовой среды в процессе получения сплава. Исследований влияния газовой среды при получении пористых СВС-TiNi сплавов на структурно-фазовый состав и усталостную прочность в литературе не обнаружено.

Целью исследования является исследование влияние газовой среды азота на структурно-фазовый состав, усталостную прочность и биосовместимость пористых СВС-TiNi сплавов.

**Экспериментальная часть.** Пористый TiNi сплав был получен методом СВС в режиме послойного горения в проточном реакторе в атмосфере азота. Для дальнейшего исследования из цилиндрического образца электроэрозионной резкой были вырезаны 7 пластин с размерами 0,7×7×80 мм. Пластины циклически нагружали методом трехточечного изгиба с частотой 20 цикл/мин и прогибом 12 мм на воздухе. Поверхности разрушения пористых образцов в результате циклической нагрузки изучали, используя SEM изображения, полученные на микроскопе VEGA3 TESCAN.

Для исследования фазового состава и структурных параметров пористый CBC-TiNi сплав дезинтегрировали на гранулы. Рентгеноструктурный анализ проводили в геометрии скользящего падения луча под углом  $1^\circ$  на дифрактометре XRD-6000 Cu K $\alpha$ -излучении. Для полнопрофильного анализа рентгенограмм использовали программу POWDER CELL 2.4 и базу данных PDF-4+.

Клетки MCF-7 культивировали в течение 72 часов в стандартных условиях при температуре  $37^\circ\text{C}$ , 5% CO $_2$  и увлажненной атмосфере. Для визуализации клеток применяли двойную окраску акридиновым оранжевым и этидиумом бромидом. Поверхность пористого CBC-TiNi сплава с осажденными клетками изучали на конфокальном сканирующем зондовом микроскопе «НТ-МДТ» с вакуумной камерой SOLVER HV. При наложении флуоресцентных изображений получали локализацию живых клеток зеленым цветом и мертвых – красным цветом в режиме проходящего света.

**Результаты.** Из 7-ми пористых пластин сплава CBC-TiNi, полученного в среде азота все образцы разрушились, не достигнув 400 000 циклов изгиба. Характер разрушения был проанализирован при исследовании поверхности разрушения пористой пластины CBC-TiNi, которая выдержала максимальное число циклов – 365 000.

Поверхности разрушения в основном содержат участки хрупкого разрушения (Рис. 1, а). Часто встречаются участки квазихрупкого разрушения мартенситной фазы в сочетании с глубокими трещинами, проходящими через всю поверхность разрушения перемычки. На поверхности и в матрице обнаружены многочисленные хрупко растрескавшиеся включения. Поверхностный слой также разрушается хрупко с многочисленными трещинами. Большое количество трещин на каждой перемычке образуется из-за напряженного состояния матрицы и множества хрупких неметаллических фаз.

На образцах CBC-TiNi сплава с осажденными клетками обнаружена высокая плотность и однородность распределения зеленой клеточной массы (Рис. 1, б). Процент покрытия поверхности клетками составляет 90 %, что свидетельствует о высокой цитосовместимости поверхности сплава.

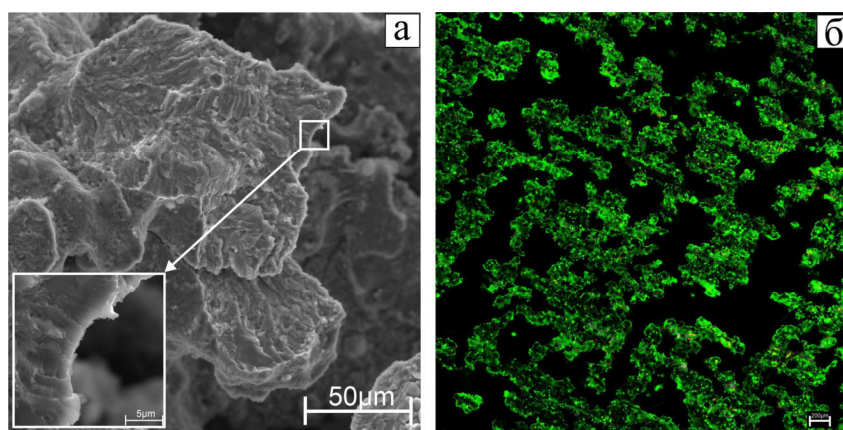


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности разрушения TiNi (а) и конфокальная микроскопия поверхности TiNi с клетками MCF-7 (б)

По результатам РСА установлено, что характерной особенностью поверхности CBC-TiNi сплава является смешанное структурное состояние: кристаллическое и аморфно-нанокристаллическое (Рис. 2). Рентгеноаморфную структуру на рентгеновских спектрах характеризует диффузное гало в области начальных углов. Поверхность сплавов является многофазной и в основном состоит из

нанокристаллической интерметаллической фазы  $Ti_4Ni_2O(N)$  с объемной долей 50-55 об. %, группы оксидных  $TiO_2$ ,  $MgAl_2O_4$  и нитридных  $TiN$ ,  $Ti_2N$ ,  $Ca_{11}N_8$ ,  $SiC_2N_4$ ,  $SrO_2$  кристаллических фаз с суммарной объемной долей 25-30 об. %. На фазу матрицы  $TiNi$  с ОЦК структурой приходится около 20 об. %. О нанокристаллическом состоянии оксинитридной  $Ti_4Ni_2O(N)$  фазы свидетельствуют уширенные дифракционные отражения и малые значения ОКР равные 8 нм. Степень кристалличности поверхностного слоя крупнопористого сплава на глубине 100 нм составляет  $\approx 60$  %.

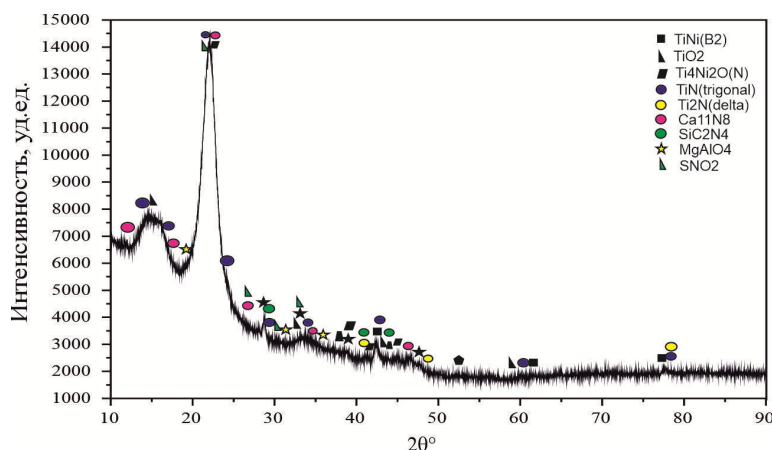


Рис. 2. Рентгеноструктурный анализ пористого CVC-TiNi сплава

**Заключение.** В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что пористые пластины, полученные в среде азота, выдерживают не более 365 тыс. циклов трехточечного изгиба.
2. Методом РСА установлено, что поверхность CVC-TiNi сплава является многофазной с наличием кристаллических и аморфно-нанокристаллических фаз. Установлено, что газовая среда азота приводит к формированию на поверхности пористого каркаса нитридных фаз, улучшающих биосовместимость.
3. Процент покрытия поверхности клетками MCF-7 доказывает высокую цитосовместимость сплава.
4. Причинами низкой выносливости пористых сплавов  $TiNi$ , синтезированных в среде азота является: структурно-фазовая неоднородность, присутствие большого количества трещин и хрупких фаз в поверхностном слое.

Работа выполнена в рамках проекта Госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 0721-2020-0022.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorbunova Y.A., Krivosheina O.I., Zapuskalov I.V. Implant of porous titanium nickelide impregnated with autologous blood monocytes for the formation of orbital stump in the experiment // Bulletin of Siberian Medicine. – 2018. – V. 10., №. 4. – P. 12-14.
2. Gunther V. et al. Study of the knitted  $TiNi$  mesh graft in a rabbit cranioplasty model // Biomedical Physics & Engineering Express. – 2019. – V. 5., №. 2. – P. 027005.
3. Yasenchuk Y. et al. Biocompatibility and clinical application of porous  $TiNi$  alloys made by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) // Materials. – 2019. – V. 12., №. 15. – P. 2405.



УДК 538.911

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА В КОМПОЗИТАХ  
НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ  
С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ**

Р.Р. Эльман, Н. Курдюмов

Научный руководитель: к.т.н. В.Н. Кудияров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, Иркутский тракт, 13, 634049

E-mail: [rrel@tpu.ru](mailto:rrel@tpu.ru)

**CHARACTERISATION OF HYDROGEN FORMATION AND ACCUMULATION IN COMPOSITES  
BASED ON MAGNESIUM AND CARBON NANOMATERIALS AND OBTAINED BY USING HIGH-  
ENERGY PLANETARY BALL MILL**

R.R. Elman, N. Kurdymov

Scientific Supervisor: Ph.D. in Technical Science V.N. Kudiyarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Irkutsky trakt, 13, 634049

E-mail: [rre@tpu.ru](mailto:rre@tpu.ru)

**Abstract.** *The aim of this work is to study the hydrogen storage properties of a composite based on magnesium and carbon nanotubes. To achieve this aim, it is necessary to study the kinetic and thermodynamic properties of the synthesized composite system using a special automated complex Gas Reaction Controller and to consider the mechanisms of hydrogen accumulation using scanning and transmission electron microscopy. In this work, we select grinding parameters in a planetary ball mill «AGO-2» as well as determine the optimal quantitative ratio of nanotubes in a composite for its synthesis and determine the main properties of the resulting composite system.*

**Введение.** Прогресс в области альтернативной энергетики на основе водорода связан с разработкой способов накопления и хранения водорода. Одним из наиболее эффективных и привлекательных, с точки зрения безопасности, способов хранения водорода являются гидриды. С точки зрения хранения водорода, из бинарных гидридов большой интерес представляет гидрид магния, отличающийся доступностью, высокой емкостью (7,6 масс. %) и объемной плотностью (109 г. H<sub>2</sub>/л). Однако, гидрид магния обладает недостатками, такими как высокие температуры сорбции и десорбции, а также низкие скорости этих процессов из-за наличия оксидного слоя, ограниченной скорости диссоциации молекул водорода на поверхности и низкой подвижности водорода в гидридной фазе. Для улучшения термодинамических и кинетических свойств было предложено использовать наноструктурные материалы, смешиваемые совместно с магнием в планетарных мельницах. Так, применение углеродных нанотрубок (УНТ) позволит улучшить кинетические свойства гидрида магния, а также понизить температуру сорбции водорода. Совместное измельчение магния и углеродных нанотрубок в планетарной мельнице позволяет удалить оксидную пленку с поверхности магния, сократить размеры частиц измельчаемого материала и способствует получению композитной системы Mg/MgH<sub>2</sub>–УНТ [1]. Однако повышение доли нанотрубок, добавляемых к магнию, способствуют

снижению максимальной концентрации водорода в гидриде данного металла. Кроме того параметры смешивания, необходимые для образования композитной системы  $Mg/MgH_2$ –УНТ с оптимальным содержанием нанотрубок и определяющие их степень влияния на кинетические и термодинамические свойства гидрида магния, до сих пор не определены. В связи с этим, изучение влияния методики подготовки композита, а также определение оптимального для емкости, температуры и скорости сорбции соотношения магния и углеродных нанотрубок являются актуальными вопросами.

**Экспериментальная часть.** Для получения композитной системы магний/гидрид магния – УНТ определенного состава выбрана планетарная шаровая мельница АГО-2, обладающая такими преимуществами, как универсальность при измельчении различных материалов, простота конструкции и большой диапазон скорости вращения барабана (как и скорости измельчения). Планетарная мельница АГО-2 предназначена для тонкого и сверхтонкого измельчения неорганических, твердых и сверхтвердых материалов, а также механохимического активирования неорганических материалов.

Смешивание УНТ с магнием в планетарной мельнице позволит улучшить некоторые свойства хранения водорода, к которым относят кинетику сорбции/десорбции, емкость и температуру десорбции. Предполагается, что основным эффектом, который может объяснить такой положительный эффект металлических легирующих примесей на водородные свойства УНТ – это механизм спилловера, представленный на рисунке 1. Суть этого эффекта в том, что если молекулы адсорбируются на поверхности с низкой вероятностью (например, из-за малой вероятности их диссоциации или большой величины потенциального барьера), то для облегчения этого процесса в качестве промежуточной среды может быть использована адсорбция на поверхности другого материала. В случае молекулярного водорода, он вначале может быть диссоциирован на атомарный водород на поверхности металлического катализатора, а затем атомы водорода уже могут переходить на другую адсорбирующую поверхность [2]. Механизм эффекта заключается в синергетическом эффекте полученной гетероструктуры УНТ–металл.

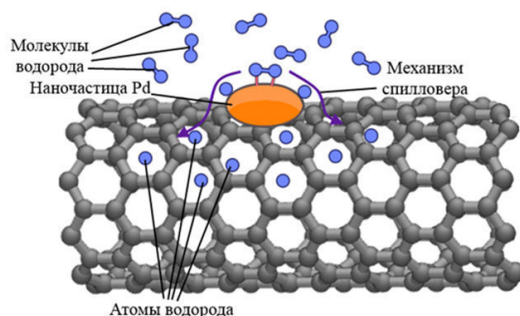


Рис. 1. Механизм спилловера

Другим эффектом, улучшающим сорбционные свойства композита  $Mg/MgH_2$ –УНТ, является распределение нанотрубок по поверхности частиц порошка магния. Разламываясь и внедряясь внутрь частиц порошка магния, УНТ образуют каналы диффузии, по которым водород легко попадает в объем частицы или диффундирует из него (рисунок 2).

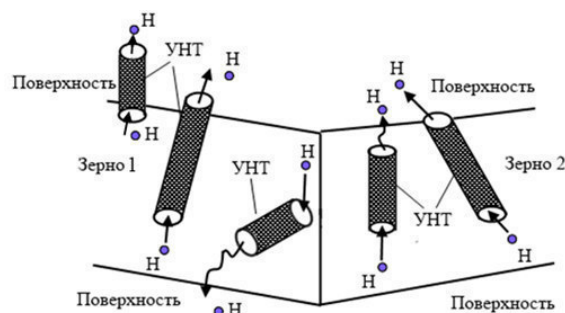


Рис. 2. Принципиальная схема прямого маршрута для десорбции водорода

Однако, изменяя частоту вращения, время измельчения, геометрию размольного стакана и содержание УНТ существует возможность оказаться в разных областях стабильности для УНТ, где они либо остаются относительно цельными, либо подвергаются разрушению в процессе измельчения. Соответственно, свойства накопления водорода в композите  $\text{Mg/MgH}_2\text{--УНТ}$ , как и механизмы внедрения водорода, напрямую зависят от параметров измельчения. Для определения подходящих параметров было выбрано несколько скоростей вращения: 300, 500 и 800 об/мин. Такой диапазон позволяет получать нанотрубки как с сохранением кристаллической структуры, так и деформированные/разрушенные. Массовое количество нанотрубок определялось в диапазоне от 4 масс. % до 7 масс. % с шагом в 1 масс. %. Данный диапазон был выбран согласно исследованиям, в которых 5 масс. % УНТ, добавляемых к порошку магния, является конечным и наиболее часто выбираемым соотношением. Влияние незначительно меньшего количества нанотрубок (4 масс. %), а также большего количества (6, 7 масс. %) представляет интерес для определения наиболее оптимального соотношения гидрида магния и УНТ. Предполагается, что более низкое содержание нанотрубок (менее 5 масс. %) оказывает менее выраженный эффект на кинетические и сорбционные свойства гидрида магния. Более высокое содержание, теоретически, позволит улучшить скорость и температуру сорбции/десорбции, однако не определено, при каком соотношении будут наблюдаться более выраженные негативные эффекты, такие как уменьшение емкости композита из-за уменьшения количества гидридообразующего металла и разделения частиц магния нанотрубками [3].

**Заключение.** Был подобран режим измельчения для синтеза композитной системы  $\text{Mg/MgH}_2\text{--УНТ}$ , а также определено оптимальное для хранения водорода соотношение магния и УНТ в композите. Изучены основные эффекты влияния нанотрубок на процессы сорбции/десорбции в композите, исследованы его кинетические и термодинамические свойства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyu J., Kudiiarov V., Lider A. An overview of the recent progress in modifications of carbon nanotubes for hydrogen adsorption // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10, N. 2. – Article number 255. – 31 p.
2. Cai W. et al. Positive and negative effects of carbon nanotubes on the hydrogen sorption kinetics of magnesium // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119, N. 45. – P. 25282–25290.
3. Karim W. et al. Catalyst support effects on hydrogen spillover // *Nature*. – 2017. – Vol. 541, N. 7635. – P. 68–71.

УДК 539.371

**СТАБИЛИЗАЦИЯ МАРТЕНСИТА В ЗАКАЛЕННЫХ И СОСТАРЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ  
СПЛАВА CONIAL**Э.И. Янушоните, А.С. Ефтифеева

Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [yanushonite98@mail.ru](mailto:yanushonite98@mail.ru)**MARTENSITE STABILIZATION IN QUENCHED AND AGED SINGLE CRYSTALS OF CONIAL  
ALLOY**E.I. Yanushonite, A.S. Eftifeeva

Scientific Supervisors: Assoc. prof., Dr. E.Yu. Panchenko, Prof., Dr. Y.I. Chumlyakov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [yanushonite98@mail.ru](mailto:yanushonite98@mail.ru)

**Abstract.** *In this work, the effect of  $L1_0$ -martensite stabilization in  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$  single crystals oriented along the  $[001]_{B2}$ -direction was studied. It was experimentally shown that the  $L1_0$ -martensite stabilization creates conditions for the observation of a compressive twoway shape memory effect of  $\epsilon_{TWSME} = (3,0 \pm 0,3) \%$  along the  $[001]_{B2}$ -direction in quenched and aged at 573 R 0,5 h  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$  single crystals.*

**Введение.** Сплавы Гейслера на основе CoNiAl – одни из перспективных ферромагнитных материалов с термоупругим мартенситными превращениями (МП), в которых обратимые изменения размеров можно вызвать изменением температуры, воздействием внешних напряжений и магнитного поля. Известно, что для управления функциональными свойствами ферромагнитных материалов используются различные термомеханические обработки [1]. В работах [2, 3] показано, что стабилизация мартенсита напряжений при выдержке в мартенситном состоянии под нагрузкой является оптимальным способом для наведения двустороннего эффекта памяти формы (ДЭПФ), приводит к повышению температур МП и высокой циклической стабильности эффекта памяти формы (ЭПФ) в закаленных ферромагнитных сплавах с B2- $L1_0$  МП. Физическая причина стабилизации мартенсита состоит в протекающих при выдержке в мартенситном состоянии диффузионных процессах, которые связаны с перераспределением точечных дефектов и атомов разного сорта в первой координационной сфере в соответствии с кристаллической симметрией мартенсита. В состаренных в аустенитном состоянии монокристаллах CoNiAl, упрочненных дисперсными частицами, стабилизация мартенсита еще не исследовалась. Поэтому в настоящей работе поставлена цель – создать условия для проявления ДЭПФ за счет стабилизации мартенсита в закаленных и состаренных монокристаллах сплава  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ , ориентированных вдоль  $[001]_{B2}$ -направления.

**Экспериментальная часть.** В работе исследованы монокристаллы ферромагнитного сплава  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$  (ат. %), выращенные методом Бриджмена. Использовались образцы в форме прямоугольных параллелепипедов с площадью поперечного сечения 9 мм<sup>2</sup> и высотой 6 мм. Ось сжатия соответствует

длинной стороне образца с ориентацией  $[001]_{B2}$ . Термомеханическая обработка образцов заключалась в гомогенизации при 1623 К, 0,5 ч с последующей закалкой в воду комнатной температуры (состояние I) и старении в аустенитном состоянии в атмосфере инертного газа при  $T = 573$  К, 0,5 ч (состояние II).

**Результаты.** Структура закаленных кристаллов представляет  $(B2+\gamma)$ -двухфазное состояние. В B2-матрице однородно распределены частицы  $\gamma$ -фазы, на границе которых расположен остаточный  $L1_0$ -мартенсит. Частицы  $\gamma$ -фазы имеют ГЦК решетку, не испытывают МП и повышают пластичность B2-сплавов [4]. Размер частиц составляет  $d_\gamma \geq 100$  мкм, объемная доля  $f_\gamma \sim 1 \div 2$  %. Для закаленных и состаренных кристаллов до стабилизации температуры B2- $L1_0$  МП, температурные интервалы прямого и обратного превращений  $\Delta_1 = M_s - M$  и  $\Delta_2 = A_f - A_s$ , температурный гистерезис  $\Delta T$ , определялись по зависимости электросопротивления от температуры.

Таблица 1

Функциональные характеристики B2- $L1_0$  МП для монокристаллов  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$

Состояние		$M_s$ , К	$M_f$ , К	$A_s$ , К	$A_f$ , К	$\Delta_1$ , К	$\Delta_2$ , К	$\Delta T$ , К	$\varepsilon_{обр}$ , %
I	до стабилизации	255	181	208	275	74	67	20	3,4 (при ЭПФ)
	после стабилизации	260	238	257	277	22	20	21	3,2 (при ДЭПФ)
II	до стабилизации	219	168	186	236	51	50	19	3,6 (при ЭПФ)
	после стабилизации	257	182	228	278	75	50	28	2,9 (при ДЭПФ)

В закаленных кристаллах до стабилизации B2- $L1_0$  МП развиваются в широких температурных интервалах  $\Delta_1 = 74$  К и  $\Delta_2 = 67$  К с узким температурным гистерезисом  $\Delta T = 20$  К. Закаленные кристаллы I демонстрируют ЭПФ с максимальной обратимой деформацией  $\varepsilon_{ЭПФ} = 3,4$  % и высокотемпературную СЭ в интервале температур от 373 К до 473 К ( $\Delta T_{СЭ} = 100$  К).

После старения при 573 К 0,5 ч (до стабилизации) помимо  $\gamma$ -фазы в B2-матрице присутствуют наноразмерные частицы  $\varepsilon$ -Co с ГПУ решеткой. Частицы упрочняют матрицу и увеличивают механическое сопротивление движению межфазных и двойниковых границ в  $L1_0$ -мартенсите при развитии B2- $L1_0$  МП под нагрузкой. Критические напряжения для развития МП под нагрузкой  $\sigma_{кр}$  увеличиваются в 2,5 раза, по сравнению с состоянием I. Выделение дисперсных частиц приводит к уменьшению температур МП на  $\Delta M_s = 36$  К в состаренных кристаллах по сравнению с закаленным состоянием I. После старения развитие прямого и обратного МП происходит в более узком температурном интервале  $\Delta_1 = 51$  К и  $\Delta_2 = 50$  К, а гистерезис не изменяется –  $\Delta T = 19$  К, по сравнению с состоянием I (табл. 1). Состаренные монокристаллы демонстрируют ЭПФ с величиной обратимой деформации  $\varepsilon_{ЭПФ} = 3,6$  % близкой к закаленным кристаллам I. Температурный интервал СЭ расширяется практически в 2 раза  $\Delta T_{СЭ} = 325$  К (от 223 К до 548 К) по сравнению с закаленным состоянием I.

В закаленных и состаренных кристаллах до стабилизации при охлаждении/нагреве в свободном состоянии образуется самоаккомодирующая структура  $L1_0$ -мартенсита, поэтому изменение размера образцов не происходит и ДЭПФ не наблюдается. В закаленных кристаллах отсутствуют источники внутренних дальнедействующих полей напряжений, которые способствуют росту ориентированного варианта мартенсита при охлаждении без нагрузки, и ДЭПФ не индуцируется. В состаренном состоянии II наличие когерентных частиц, также не приводит к ДЭПФ, т. к. локальные поля напряжений от различных вариантов частиц компенсируют друг друга в пределах физически малого объема.

Для создания условий наведения ДЭПФ, в закаленных и состаренных монокристаллах проводили выдержку 0,5-1 ч при  $T = 423$  К в мартенситном состоянии под сжимающей внешней нагрузкой 500 МПа, приложенной вдоль  $[001]_{B2}$ -направления. На рисунке 1 а представлены кривые  $\varepsilon(T)$ , демонстрирующие процесс выдержки в мартенситном состоянии. При обратном превращении после выдержки не вся деформация, накопленная при прямом переходе, является обратимой. Необратимая деформация составила  $\varepsilon_{\text{необр}} = 0,9$  % для состояния I и  $\varepsilon_{\text{необр}} = 0,3$  % для состояния II.

Под сжимающей нагрузкой, приложенной вдоль  $[001]_{B2}$ -направления, формируется преимущественный вариант мартенсита, ориентированный в соответствии с данной нагрузкой. При выдержке он стабилизируется и в последующих циклах охлаждение/нагрев без нагрузки растет этот же стабилизированный вариант и наблюдается ДЭПФ. На рисунке 1 б показаны кривые  $\varepsilon(T)$  в циклах охлаждения/нагрев в свободном состоянии, для

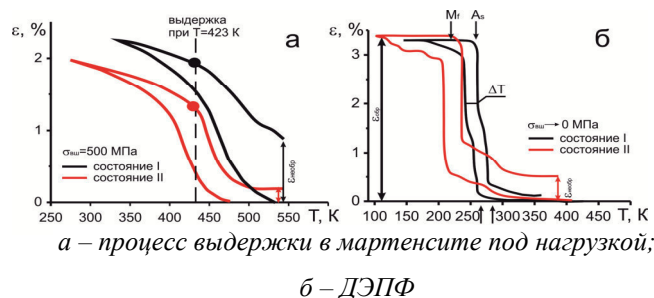


Рис. 1. Кривые  $\varepsilon(T)$  для монокристаллов  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$

исследуемых монокристаллов после стабилизации мартенсита. Экспериментально установлено, что после стабилизации мартенсита наблюдается сжимающий ДЭПФ вдоль  $[001]_{B2}$ -направления с обратимой деформацией  $\varepsilon_{\text{ДЭПФ}} = 3,2$  % для состояния I и  $\varepsilon_{\text{ДЭПФ}} = 2,9$  % для состояния II (табл. 1), близкой по величине к  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$  при ЭПФ. Стабилизация мартенсита приводит к увеличению температур МП на  $\Delta M_s$ : для состояния I –  $\Delta M_s = 5$  К и для состояния II –  $\Delta M_s = 38$  К. Температурный гистерезис  $\Delta T$  увеличился после стабилизации до 21 К для состояния I и до 28 К для состояния II.

Закономерность развития МП после стабилизации в закаленных и состаренных кристаллах сохраняется. ДЭПФ в состаренных кристаллах II развивается при температурах ниже, чем в закаленных кристаллах I (рис. 1 б).

**Вывод.** Созданы условия для реализации сжимающего ДЭПФ  $\varepsilon_{\text{ДЭПФ}} = (3,0 \pm 0,3)$  % вдоль  $[001]_{B2}$ -направления в закаленных и состаренных при 573 К 0,5 ч монокристаллах  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  за счет стабилизации  $L1_0$ -мартенсита при выдержки в мартенсите при 423 К 0,5-1 ч под сжимающей нагрузкой 500 МПа, приложенной вдоль  $[001]_{B2}$ -направления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокорин В. В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах. – Киев: Наук. Думка, 1987. – 168 с.
2. Panchenko E., Eftifeeva A., Chumlyakov Y. et al. Two-way shape memory effect and thermal cycling stability in  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  single crystals by low-temperature martensite ageing // Scripta Mater. – 2018. – V. 150. – P. 18–21.
3. Martensite aging – avenue to new high temperature shape memory alloys / T. Niendorf [et al.] // Acta Mater. – 2015. – V. 89. – P. 298–304.
4. Martensitic transition and superelasticity of  $\text{CoNiAl}$  ferromagnetic shape memory alloys with  $\beta + \gamma$  two-phase structure / Y. Tanaka [et al.] // Scripta Materialia. – 2006. – V. 438. – P. 1054–1060.



УДК 666.3

### ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ УПЛОТНЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО СПЕЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ATZ

К. Янь, А.Н. Мусаев, Х. Си

Научный руководитель: О.С. Толкачев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: keyuyan26@gmail.com

### ISOTHERMAL DENSIFICATION OF PRE-SINTERED ATZ SAMPLES

K. Yan, A.N. Musaev, H. Xi

Scientific Supervisor: O.S. Tolkachev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: keyuyan26@gmail.com

**Abstract.** *In this work, samples of commercial TZ-3YS20AB powder, sintered by a two-stage method, have been investigated. SPS was carried out at 1100 °C for 1 min. Subsequent pressureless sintering was carried out at 1500 °C for 0, 2, and 6 h. Spark plasma pre-sintering reduced duration of isothermal holding by 55 times relative to one-stage pressureless sintering.*

**Введение.** Керамика из  $ZrO_2$  используется для изготовления различных изделий широкого назначения. Предел прочности на изгиб данной керамики достигает 1,2 ГПа. Благодаря высокой износостойкости и твердости из  $ZrO_2$  изготавливаются керамические подшипники и режущий инструмент. Низкая теплопроводность  $ZrO_2$  и огнеупорность позволяет использовать его в качестве материала для теплобарьерных покрытий в реактивных двигателях. Благодаря биосовместимости  $ZrO_2$  используется в качестве материала для дентальных имплантатов и эндопротезов [1–3].

Высокие механические характеристики обусловлены эффектом трансформационного упрочнения, которым обладает стабилизированный оксидом иттрия тетрагональный поликристаллический диоксид циркония (Y-TZP, yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline). Однако, Y-TZP присуща самопроизвольная трансформация тетрагональной фазы в моноклинную, наиболее интенсивно протекающая во влажной среде и при повышенной температуре. Этот эффект приводит к деградации и охрупчиванию керамики [1, 4]. В меньшей мере этот недостаток наблюдается при добавлении в данную керамику  $Al_2O_3$ . Добавка 20 масс. % оксида алюминия приводит к упрочнению керамики на 60 % - предел прочности на изгиб достигает 2 ГПа (ATZ, Alumina Toughened Zirconia). Производитель порошка Tosoh отмечает, что ATZ достигает предела прочности на изгиб 2 ГПа после горячего изостатического прессования. Альтернативным способом изготовления керамики на основе ATZ является искровое плазменное спекание (ИПС, SPS, Spark Plasma Sintering). ИПС позволяет получить высокоплотную керамику с минимальным размером зерна. К недостаткам ИПС можно отнести сложность получения изделий сложной формы.

Изготовить изделие сложной формы из ATZ можно проведя предварительное спекание спрессованной заготовки. Предварительное спекание проводится с целью придания прочности заготовке,

необходимой для последующей фрезерной обработки. После фрезерования проводится окончательное спекание и изделие приобретает необходимую плотность и прочность.

Целью настоящего исследования является изучение влияния предварительных свободного и искрового плазменного спекания на кинетику последующего изотермического уплотнения ATZ.

**Экспериментальная часть.** В качестве материала исследований использовали коммерческий порошок марки TZ-3YS20AB (Tosoh). Для удаления органической связки исходный порошок перед ИПС отжигали на воздухе при 600 °С в течении 2 ч. ИПС проводили в вакууме на установке SPS 515S (SPS Syntex) в цилиндрической графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 14 мм. Масса навески составляла 3 г., температура ИПС - 1100 °С, давление прессования - 75 МПа. Скорость нагревания и охлаждения составляла 100 °С/мин. При нагреве, за 50 °С до заданной температуры спекания скорость нагревания снижали до 50 °С/мин, а за 3 °С до 3°С/мин. Изотермическая выдержка составляла 1 мин. По схеме одноосного одностороннего прессования были изготовлены образцы в стальной цилиндрической пресс-форме диаметром 14 мм при давлении 75 МПа. Масса навески составляла 2 г. Предварительно свободное спекание на воздухе спрессованных образцов проводили LHT 08/18 (Nabertherm) при 1100 °С с выдержкой 1 ч., скорость изменения температуры 200 °С/ч. Окончательное свободное спекание на воздухе всех образцов проводили при 1500 °С с выдержкой 0, 2 и 6 ч. Скорость нагревания до 1100 °С составляла 200 °С/ч, от 1100 °С до 1500 °С – 100 °С/ч. Для того, чтобы получить наиболее достоверные значения плотности образца в заданный момент изотермической выдержки и минимизировать уплотнение при охлаждении печи нагреватели отключали.

Плотность прессовок и предварительно спеченных образцов определяли на основании измерений микрометром и аналитическими весами. За теоретическое значение плотности ATZ принимали 5,5 г/см<sup>3</sup>. При расчете относительной плотности прессовок была проведена коррекция массы на величину содержания в порошке органической связки (3 %). Для расчета плотности образцов после спекания при 1500 °С использовали результаты гидростатического взвешивания в дистиллированной воде.

Для расчёта длительности изотермического спекания при температуре 1500 °С, необходимой для достижения 99 % плотности керамики, использовали уравнение, предложенное В.А. Ивенсеном [5]:

$$V=V_n(qm\tau+1)^{-1/m}$$

где  $V$  – относительный объем пор в текущий момент времени,  $V_n$  – относительный объем пор в начале изотермической выдержки,  $\tau$  – продолжительность изотермической выдержки,  $q$  и  $m$  – постоянные, зависящие от температуры спекания и свойств порошка. Коэффициент  $m$  в уравнении отражает интенсивность снижения скорости сокращения объема пор, а коэффициент  $q$  соответствует значению скорости относительного сокращения объема пор в момент начала изотермической выдержки [5].

**Результаты.** Относительная плотность образцов после одноосного одностороннего прессования в стальной цилиндрической пресс-форме при давлении 75 МПа равна 0,47. Относительная плотность спрессованных образцов после предварительного свободного спекания на воздухе при 1100 °С равна 0,49. После ИПС при 1100 °С относительная плотность равна 0,61.

Таблица 1

Температура предварительного спекания ( $T$ ), относительная плотность  $\rho$  после предварительного спекания; относительная плотность  $\rho_0$  в момент начала изотермической выдержки, значения констант  $q$  и  $m$ ; значение выдержки  $\tau$  до  $\rho = 0,99$  при  $T = 1500$  °C

$T$ , °C	$\rho$	$\rho_0$	$q$	$m$	$\tau$ , ч
-	0,47	0,944	14396	9,609	110
1100*	0,49	0,946	256	6,044	16
1100	0,61	0,971	1,22	1,16	2

1100\* – предварительное свободное спекание на воздухе при 1100 °C в течении 1 ч, скорость изменения температуры 200 °C/ч.

В таблице 1 также представлены результаты кинетики изотермического спекания при 1500 °C. Скорость сокращения скорость сокращения объёма пор в момент начала изотермической выдержки  $q$  максимальна у образца без предварительного спекания. Предварительное спекание приводит к увеличению  $\rho_0$  в момент начала изотермической выдержки и уменьшению коэффициента  $m$ , характеризующего интенсивность снижения скорости сокращения объёма пор. Увеличение  $\rho_0$  и уменьшение коэффициента  $m$  приводит к интенсификации уплотнения при 1500 °C. Значение выдержки  $\tau$  до  $\rho = 0,99$  при  $T = 1500$  °C для исходной прессовки составляет 110 ч, для свободного предварительного спекания при 1100 °C – 16 ч., а при предварительном ИПС при 1100 °C – 2 ч.

**Заключение.** Предварительного искровое плазменное спекание значительно влияет на кинетику последующего уплотнения при 1500 °C, снижая продолжительность изотермической выдержки в 55 раз относительно одноэтапного свободного спекания и в 8 раза, относительно двухэтапного.

Работа выполнена на базе «Нано-Центра» Томского политехнического университета по теме Госздания «Наука» FSWW-2020-0014 (5.0017.ГЗБ.2020). Авторы выражают благодарность Алишину Тимофею Руслановичу и Пайгину Владимиру Денисовичу за проведение экспериментов по искровому плазменному спеканию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramesh S., Sara Lee K.Y., Tan C.Y. A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics // Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. – 2018. – Vol. 44, № 17. – P. 20620–20634.
2. Sequeira S. et al. Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants // Ceram. Int. Elsevier. – 2017. – Vol. 43, № 1. – P. 693–703.
3. Vasylykiv O., Sakka Y., Skorokhod V. High-Toughness Tetragonal Zirconia/Alumina Nano-Ceramics // Key Eng. Mater. – 2006. – Vol. 317–318. – P. 615–618.
4. Tolkachev O.S. et al. Assessment of the hydrothermal resistance of y-tzp ceramics by the degree of tetragonality of major phases // Lett. Mater. – 2020. – Vol. 10, № 4. – P. 416–421.
5. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. – М. : Металлургия, 1985. – 247 с.

УДК 621.789:620.18

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ  
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ НА СТРУКТУРУ ШВА В ТИТАНОВЫХ ИЗДЕЛИЯХ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ТРАДИЦИОННЫМИ И АДДИТИВНЫМИ МЕТОДАМИ**

А. Яхин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А. В. Панин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [albertodebertto@mail.ru](mailto:albertodebertto@mail.ru)

**THE INFLUENCE OF THE ELECTRONIC BEAM WELDING PARAMETERS ON THE WELD  
STRUCTURE IN TITANIUM PARTS OBTAINED BY TRADITIONAL AND ADDITIVE METHODS**

A. Iakhin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. V. Panin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [albertodebertto@mail.ru](mailto:albertodebertto@mail.ru)

**Abstract.** *The influence of current beam on the microstructure and microhardness has been investigated in electron-beam welded Ti-6Al-4V alloy parts obtained by traditional manufacturing and additive manufacturing. Electron-beam welding produced few discriminative zones (FZ – the fusion zone, HAZ I and HAZ II – the heat affected zone, BM - the base metal) in the welded material obtained by both rolled and SLM processes. The results of the research show that SLM samples demonstrate higher penetration ability than rolled samples. The microhardness in the HAZ decreased towards the HAZ with distance from the weld center at all varied values of the beam current, except for the SLM sample at 25 mA.*

**Введение.** В последнее время большой интерес представляют исследования аддитивных методов создания металлических изделий, в том числе из титановых сплавов [1]. Однако получение крупных титановых изделий пока не представляется возможным в виду ограничений в размерах рабочей камеры, структурной анизотропии и дефектов. Решением данной проблемы является соединение 3D-напечатанных изделий различными методами, в том числе сваркой. Для получения качественных сварных соединений, особенно в авиа- и ракетостроении, широко используется электронно-лучевой метод, в связи с высокой технологичностью при регулировании параметров сварки, позволяющих добиваться необходимых физико-механических свойств в соответствии с условиями эксплуатации. Использование данного метода для сварки традиционно полученных титановых сплавов достаточно хорошо исследовано [2], в отличие от сварки аддитивно полученных изделий. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния параметров электронно-лучевой сварки на формирование структуры сварного шва в титановых изделиях, полученных традиционными и аддитивными методами.

**Экспериментальная часть.** В данной работе проводились исследования на образцах титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных прокаткой и SLM (Selective laser melting – селективное лазерное плавление). Исходные образцы проката были в состоянии поставки согласно ГОСТ 22178-76. Образец

SLM был получен на установке EOSINT M280 (EOS Electro Optical Systems, Мюнхен, Германия) [3]. В ходе процесса SLM использовался порошок титанового сплава Ti-6Al-4V, с размером частиц от 50 до 100 мкм канадской компании AP & C. Электронно-лучевая сварка (ЭЛС) осуществлялась на установке ЭЛУ-9. Варьируемым параметром в данной работе являлась сила тока электронного пучка в диапазоне от 20 до 35 мА с шагом 5 мА. Фиксированные параметры ЭЛС приведены в таблице 1. Образцы подвергались одностороннему поверхностному проплавлению. Измерения микротвердости проводились на микротвердомере ПМТ-3.

Таблица 1

Параметры электронно-лучевой сварки исходных образцов

Образцы	Толщина пластин, мм	Ускоряющее напряжение, кВ	Скорость сварки, мм/мин
Прокат	2	30	900
SLM	2	30	900

**Результаты.** При электронно-лучевой сварке титанового сплава Ti-6Al-4V вне зависимости от способа получения формируется несколько сварных зон (рис.1): FZ – зона сплавления, которая подвергается плавлению и повторному затвердеванию, HAZ-I – зона ближнего термического влияния, образование которой происходит вблизи сварного шва и HAZ-II – зона дальнего термического влияния, которая подвергается тепловому циклу в твердом состоянии и ВМ – основной металл, который в значительной степени не зависит от процесса сварки. Каждая зона формируется в соответствии со своей термической историей и характеризуется определенным фазовым составом. Наглядно показано (рис.1) различное влияние силы тока при электронно-лучевой сварке на глубину проплавления и микроструктуру в зависимости от способа получения исходных образцов. Образцы SLM демонстрируют в этом случае более высокую проплавляющую способность, чем прокатанные образцы.

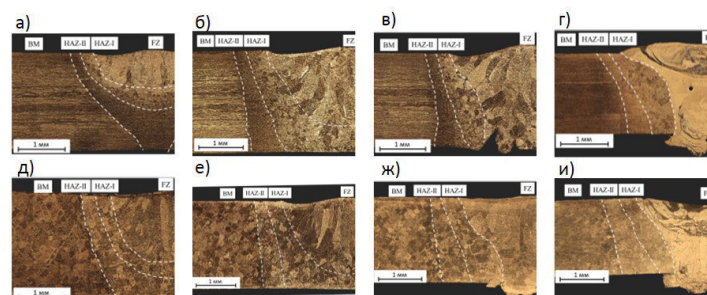


Рис. 1. Металлографические изображения поперечных шлифов проката и SLM образцов при различной силе тока: прокат: а,б,в,г – 20,25,30,35 мА соответственно, SLM образец: д,е,ж,и – 20,25,30,35 мА соответственно

Проведенные измерения геометрических характеристик сварного шва также показывают, что проплавляющая способность аддитивно полученных образцов SLM выше, чем у образцов, полученных традиционным методом прокаткой. Данный факт связан с меньшей теплопроводностью, меньшей энергией Гиббса более крупных зерен исходных SLM образцов. Графически представлена зависимость глубины проплавления от силы тока (рис. 2а). Отмечено, что при силе тока от 30 до 35 мА и текущих

параметрах сварки (Таблица 1) наблюдается сквозное проплавление с формированием натека металла с обратной стороны шва для всех образцов, причем с большей интенсивностью для образцов SLM.

Согласно графику (рис.2б) с повышением силы тока увеличивается ширина вершины шва, а это указывает на повышение внутренних растягивающих напряжений, твердости (рис. 2в), что негативно сказывается на прочности сварного шва, и подтверждается хрупкими трещинами при сварке с силой тока 35 мА для всех образцов (рис.1). Наблюдается повышенное влияние силы тока на ширину вершины сварного соединения для прокатанных образцов, в отличие от образцов SLM. Формирование сварного шва при силе тока от 20 до 25 мА не приводит к существенным отличиям в ширине вершины для всех исследуемых образцов.

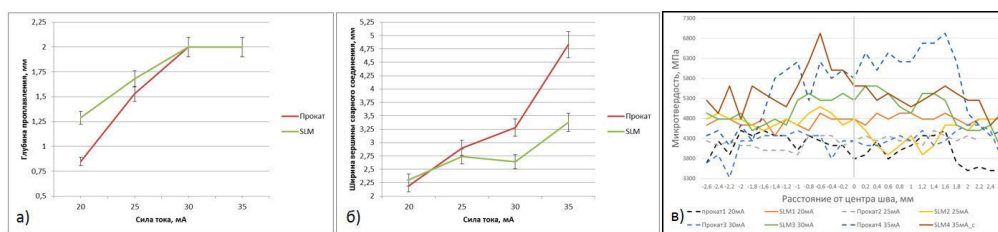


Рис. 2. Графики зависимостей глубины проплавления – а, ширины вершины сварного соединения – б от силы тока, распределения микротвердости исследуемых образцов – в

**Закключение.** В результате проведенных исследований образцы SLM демонстрируют более высокую проплавляющую способность, чем прокатанные образцы. Сила тока вблизи 30 мА и выше приводит к проплавлению и формированию натека металла с обратной стороны сварного шва для всех исследуемых образцов. Также отмечено, что с повышением силы тока, прокатанные образцы подвержены большему увеличению ширины вершины сварного соединения, чем SLM, и способствует повышению внутренних напряжений, что негативно может сказаться на прочности соединения. Определены 4 сварочные зоны, образующиеся в результате электронно-лучевой сварки во всех исследуемых образцах. При силе тока 20, 25, 30 мА микротвердость в сварном шве проката незначительно повышается, при 35 мА происходит резкое увеличение в среднем до 6 ГПа. Для SLM образцов при силе тока 20 мА изменение микротвердости в шве не наблюдается, при 25 мА происходит некоторое снижение до 4 ГПа, а при 30 и 35 мА заметно повышение микротвердости в среднем до 5,3 и 5,5 ГПа, соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rafi H.K., Karthik N.V., Gong H., Starr T.L., Stucker B. E. Microstructures and Mechanical Properties of Ti6Al4V Parts Fabricated by Selective Laser Melting and Electron Beam Melting // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2013. – V. 22., № 12. – P. 3872–3883.
2. Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зуев И.В., Кокора А.Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.
3. Sinyakova E.A., Panin S.V., Teresov A.D. Surface modification of selective laser melted Ti-6Al-4V by ultrasonic impact treatment and electron beam irradiation // AIP Conf. Proc. – 2019. – № 2167. – P. 020336.



Научное издание

# **ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК**

**Том 1. Физика**

Сборник научных трудов  
XVIII Международной конференции студентов, аспирантов  
и молодых ученых

Компьютерная верстка *С.А. Поробова*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ  
Размещено на корпоративном портале ТПУ  
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета



## **Издательство**

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ